



Faculté de Génie

Département de génie mécanique

Caractérisation des propriétés et des performances du D-mannitol dans un système de récupération de chaleur

Mémoire de maîtrise

Spécialité : génie mécanique

Loïc VIALETES

Jury : Sébastien PONCET (directeur)
Nicolas Quaegebeur
David Rancourt

Résumé

Aujourd'hui, alors que le monde s'oriente vers l'utilisation des énergies renouvelables afin de limiter les émissions de CO₂, le stockage d'énergie devient un enjeu économique important dans cette transition énergétique. En effet, le stockage d'énergie permettrait de réguler l'intermittence des énergies renouvelables comme le solaire ou l'éolien et ainsi de réduire le « Peak shifting ». Cette approche offre, en outre, de stocker l'énergie électrique lorsque la demande est faible et/ou les prix sont bas pour la redistribuer lorsque la demande est plus forte et/ou les prix plus élevés.

Une des solutions de stockage thermique, ayant un impact environnemental limité, est l'utilisation de matériaux à changement de phase (MCPs). Ces matériaux ont la capacité de stocker une grande quantité d'énergie thermique dans un volume relativement faible par leur chaleur latente de fusion et sont donc une alternative intéressante par rapport aux solutions de stockage d'énergie thermique sous la forme de chaleur sensible.

Ce projet de maîtrise tente d'apporter une réponse quant à la pertinence ou non d'utiliser un MCP comme milieu de stockage thermique dans un système de stockage d'énergie par air comprimé (CAES). Cette étude combine une approche numérique, réalisée avec le logiciel ANSYS-Fluent V18.0, et une approche expérimentale sur la caractérisation des propriétés et des performances d'un MCP. Enfin l'ajout de nanoparticules afin d'améliorer leur conductivité thermique est testé numériquement. Des mesures de température permettront d'observer le temps de changement de phase du matériau pour en déduire l'efficacité de la méthode employée ou du MCP utilisé. Cela permettra d'envisager l'utilisation d'un MCP à haute température de fusion (100-200°C) comme moyen d'amélioration du rendement d'un système CAES.

L'objectif de ce projet de recherche est d'apporter à l'université de Sherbrooke un nouveau banc d'essais simple permettant de caractériser les performances de MCPs comme système de stockage thermique et un nouveau modèle numérique servant de comparaison. Avec ces deux nouveaux outils, on pourra quantifier les performances des MCPs et surtout leur dégradation après des cycles répétés de charge/décharge et comprendre comment améliorer leur capacité de stockage et leur temps de réponse. Le but est lorsque ce système de stockage thermique est couplé à un système de stockage par air comprimé, l'ensemble devienne suffisamment efficace pour concurrencer les batteries ou les centrales au diesel largement utilisées dans les sites reculés du Québec.

Remerciements

Je tiens dans un premier temps à remercier Sébastien PONCET pour m'avoir accepté et dirigé tout au long de mes travaux de maîtrise, que ce soit par sa supervision ou par ses conseils avisés. Je souhaite remercier également Hazhir FATAHI pour tous ses conseils, connaissances au quotidien ainsi que pour son aide durant la partie expérimentale et l'utilisation des différentes techniques de mesure. J'aimerais remercier aussi Claude DUGAL et Patrick LEVESQUE qui ont permis la conception d'un banc expérimental fonctionnel répondant à la problématique du projet de maîtrise.

Enfin je remercie Nicolas QUAEGEBEUR et David RANCOURT pour leurs remarques pertinentes et le temps consacré à l'évaluation de ce mémoire.

NOMENCLATURE

a	Diffusivité thermique	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
A_{mush}	Constante de la « Mushy » zone	$\text{kg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$
c_p	Capacité thermique massique	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
g	Accélération de la pesanteur	$\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$
h	Enthalpie sensible	J
h_{ref}	Enthalpie de référence	J
H	Enthalpie totale	J
ΔH	Chaleur latente de changement de phase	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$
k	Conductivité thermique	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
L_f	Chaleur latente de fusion	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$
m	Masse	kg
S	Terme source	-
t	Temps	s
T	Température	K
$T_{liquidus}$	Température à partir de laquelle tout a fondu	K
$T_{solidus}$	Température à partir de laquelle tout se solidifie	K
\vec{v}	Vecteur vitesse	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
\vec{v}_p	Vecteur vitesse du solide	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
α	Coefficient de dilatation thermique	K^{-1}
β	Fraction de liquide	-
Φ	Fraction volumique de nanoparticules	-
ρ	Masse volumique	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
bf	Fluide de base (ici le MCP)	
m	Mélange (MCP+nanoparticules)	
np	Nanoparticule	

Acronymes

MCP : Matériau à Changement de Phase

MP : Melting point

CAES : Compressed Air Energy Storage

TES : Thermal Energy Storage

HTF : Heat Transfer Fluid

SACO : Substance Appauvrissant la Couche d'Ozone

NEPCM : Nano-Enhanced PCM

MWCNT : Multi-Walled Carbon Nanotubes

TABLE DES MATIÈRES

1. INTRODUCTION	1
1.1 Contexte général	1
1.2 Contexte de l'étude	2
1.3 Objectifs.....	6
1.4 Plan du document.....	7
2. ÉTAT DE L'ART	10
2.1 Définition et intérêt d'un matériau à changement de phase	10
2.2 Famille de MCPs et sélection du MCP	12
2.3 Principales limitations des MCPs	14
2.3.1 Conductivité thermique	14
2.3.2 Dégradation des MCPs	19
2.4 Modélisation numérique des MCPs.....	21
2.5 Question de recherche.....	24
3. APPROCHE NUMÉRIQUE	25
3.1 Modélisation numérique	25
3.1.1 Méthode numérique et paramètres utilisés	25
3.1.2 Stratégie pour la construction du maillage	26
3.2 Validation 1 – Configuration de Tan et al. (2009)	28
3.3 Validation 2 – Configuration d'Ezan et al. (2011).....	31
3.4 Validation 3 – Expériences de Righetti et al. (2019)	33
4. APPROCHE EXPÉRIMENTALE	37
4.1 Banc d'essais.....	37
4.2 Mesures de température	40
4.3 Protocole expérimental	42
4.4 Caractérisations des propriétés du MCP	43
5. RÉSULTATS ET DISCUSSION	47
5.1 Approche expérimentale	47
5.1.1 Choix du matériau à changement de phase et propriétés	47
5.1.2 Résultats expérimentaux	50
5.2 Comparaison avec le modèle numérique	55

5.3 Addition de nanoparticules	59
6. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	62

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 – Schéma de principe du système CAES hybride avec un TES de Sigma Energy Storage (documentation interne).....	3
Figure 1.2 – Tarifs de l'électricité en Ontario (Ontario Energy Board, 2021).....	4
Figure 1.3 – Sites reculés dépendant du diesel (Brooks et al., 2017).....	5
Figure 2.1 – Diagramme de changement de phase de l'eau (ABC Clim, 2021).....	10
Figure 2.2 – Diagramme de phase d'un MCP en fonction de la chaleur stockée (CETIAT, 2021).....	11
Figure 2.3 - Différentes catégories de MCPs d'après Amaral et al. (2017).....	12
Figure 2.4 - Différentes familles de MCPs en fonction de leur température de fusion et de leur chaleur latente de fusion, d'après Amaral et al. (2017).....	13
Figure 2.5 - Paramètres améliorant les performances thermiques des MCPs, d'après Tao et He (2018)..	15
Figure 2.6 -Première méthode en utilisant les ailettes, d'après Tao et al. (2018).....	15
Figure 2.7 – Influence d'ailettes en aluminium en forme de Y sur la fraction de solide, d'après Lohrasbi et al. (2016).....	16
Figure 2.8 – Images représentant des mousses métalliques, d'après Xiao et al. (2014).....	17
Figure 2.9 – Logiciels utilisés pour la simulation de matériaux à changement de phase comparé au pourcentage de travaux réalisés, d'après Prakash et al. (2021).....	21
Figure 3.1 – Rapport d'aspect d'une cellule de calcul (ANSYS Fluent User's guide, 2020).....	27
Figure 3.2 – (a) Géométrie du dispositif expérimental de Tan et al. (2009) à gauche et (b) maillage correspondant réalisé sous ANSYS ICEM.....	28
Figure 3.3 – Champ 2D de la fraction de liquide du n-octadecane au cours du temps obtenu par le présent modèle.....	29
Figure 3.4 - Résultats des simulations réalisés pour la configuration de Tan et al. (2009) en fonction (a) du pas de temps et (b) de la constante de la zone pâteuse.....	29
Figure 3.5 – (a) : Comparaison de la simulation réalisée avec les résultats numériques de Mousavi et al. (2019), de Tan et al. (2009) et les résultats expérimentaux de Tan et al. (2009); (b) Comparaison des simulations selon l'ordre de discrétisation spatial et temporel avec les résultats expérimentaux de Tan et al. (2009).....	30
Figure 3.6 – (a) Géométrie étudiée expérimentalement par Ezan et al. (2011) et (b) maillage réalisé sous ANSYS ICEM.....	31
Figure 3.7 – Évolution temporelle de la température pour la configuration d'Ezan et al. (2011).....	32
Figure 3.8 – Évolution temporelle de l'énergie totale rejetée lors de la fonte de la glace. Comparaison entre le présent modèle, les résultats numériques de Mousavi et al. (2019) et les données expérimentales d'Ezan et al. (2011).....	33
Figure 3.9 – (a) Système TES avec le RT40 comme MCP considéré par Righetti et al. (2019); (b) position des thermocouples. Les dimensions sont données en mm.....	33
Figure 3.10 - Maillage structuré réalisé pour la validation 3 correspondant à l'expérience de Righetti et al. (2019).....	34
Figure 3.11 – Évolution temporelle de la fraction de liquide du RT40 dans un plan 2D. L'axe de symétrie est à gauche de chaque sous-figure et la paroi extérieure du tube à droite.....	35
Figure 3.12 – Évolution temporelle de la température du MCP au centre du système (voir Fig. 3.9b). Comparaison entre le présent modèle et les résultats numériques et expérimentaux de Righetti et al. (2019).....	35

Figure 4.1 – Schéma de l'expérience proposée.....	37
Figure 4.2 – CAD des différents éléments du dispositif expérimental avec les principales dimensions données en mm.....	38
Figure 4.3 – Modèle numérique et conception réalisé du banc d'essai	39
Figure 4.4 – Banc d'essai branché au bain thermostaté et recouvert de laine de verre	40
Figure 4.5 – Thermocouples axiaux (haut), câbles (gauche) et thermocouples de surface (droite)	41
Figure 4.6 – Dimensionnement de la structure de l'expérience et positionnement des capteurs.....	41
Figure 4.7 – Évolution temporelle de la température pariétale à mi-hauteur du tube pour trois angles différents. Le tube ne contient pas de MCP.....	42
Figure 4.8 – Consigne du bain thermostaté perçue par la paroi du tube	43
Figure 4.9 – Schéma de principe de la mesure par calorimétrie à balayage différentiel.....	44
Figure 4.10 – DSC pressurisée, modèle Q20P de TA Instruments.....	45
Figure 4.11 – Schéma en coupe du diffusimètre LFA 457 Microflash (documentation Netzsch)	46
Figure 4.12 – Courbe typique récupérée par la méthode LFA (documentation Netzsch)	46
Figure 5.1 – Mesure du C_p du D-mannitol réalisée par DSC.....	47
Figure 5.2 – Conductivité thermique mesurée par LFA.....	48
Figure 5.3 – Mesure de la chaleur latente et du point de fusion par mesure DSC avec un échantillon (a) ouvert puis (b) fermé.....	49
Figure 5.4 – Schéma donnant la position des capteurs de température (gauche) et photo de l'intégration par le haut de ces mêmes capteurs (droite)	50
Figure 5.5 – Évolution temporelle de la température aux points « Intérieur bas », « Extérieur bas » et « Centre bas » pour les cycles n° (a) 5, (b) 10 et (c) 20 de charge/décharge.....	51
Figure 5.6 – Évolution temporelle de la température aux points « Bas intérieur » et « Milieu intérieur » pour les cycles n° (a) 5, (b) 10 et (c) 20 de charge/décharge.....	52
Figure 5.7 – Évolution temporelle de la température au point « bas intérieur » pour le D-mannitol en fonction du nombre de cycles de charge/décharge.....	53
Figures 5.8 – Visualisation du changement de couleur du D-mannitol en fonction du nombre de cycles de charge/décharge	54
Figure 5.9 – Mesures par DSC pour un échantillon (a) ouvert puis (b) fermé pour les 8 premiers cycles de charge/décharge	54
Figure 5.10 – Champs 2D montrant l'évolution du front de fusion au cours du temps du D-mannitol obtenue lors des simulations réalisés sous ANSYS Fluent	56
Figure 5.11 – Champs 2D montrant l'évolution temporelle de la température au cours du temps du D- mannitol obtenue lors des simulations réalisées sous ANSYS Fluent	57
Figure 5.12 – Évolution temporelle de la température en 3 points du tube : « intérieur bas », « centre bas » et « extérieur bas ». Comparaison entre la modélisation numérique et l'expérience pour le D- mannitol	58
Figure 5.13 – Évolution temporelle de la température obtenue au point « Centre milieu » par CFD. Comparaison entre le RT40 seul et le RT40 avec 0.1, 0.5, 1 et 10% vol. de nanoparticules d'alumine ($d_{np}=100$ nm)	61

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 – Avantages et inconvénients du stockage thermique dans les lits de roches, d’après Dang et al. (1987).....	3
Tableau 1.2 – Caractéristiques de l’acétate de sodium trihydraté	4
Tableau 1.3 – Puissance installée en termes de centrales au diesel dans certaines communautés du Nord du Québec (Natural Resources Canada, 2018)	6
Tableau 2.1 - Récapitulatif d'articles qui utilisent des ailettes.....	16
Tableau 2.2 - Récapitulatif des articles traitant de MCPS avec un milieu poreux	18
Tableau 2.3 – Articles traitant de l’ajout des nanofluides dans les MCPs.....	19
Tableau 2.4 – Tableau récapitulatif des différentes méthodes utilisées	22
Tableau 3.1 - Caractéristiques du RT40.....	34
Tableau 5.1 - Récapitulatif des propriétés mesurées du D-mannitol	49
Tableau 5.2 – Résultats des cycles 4 à 8 des mesures de l’enthalpie et du point de fusion (les trois premiers cycles ne doivent pas être pris en compte lors d’une mesure DSC).....	55
Tableau 5.3 – Masse volumique, chaleur spécifique et conductivité thermiques pour le RT40 et l’alumine, l’oxyde de cuivre et le dioxyde de titane	59
Tableau 5.4 – Masse volumique, chaleur spécifique et conductivité thermique effective du RT40 suite à l’ajout de nanoparticules.....	60

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

1.1 Contexte général

Avec l'épuisement des énergies fossiles et une volonté de transiter vers des énergies dites plus vertes comme le solaire ou l'éolien, un problème important apparaît : l'utilisation de cette énergie est souvent en décalage avec le moment de sa production, nous imposant l'obligation d'investir dans des solutions de stockage d'énergie. Parmi elles, le stockage d'énergie thermique a pour le moment été peu considéré mais reste une solution prometteuse pour palier notamment à l'intermittence des énergies renouvelables et réduire la facture énergétique dans les régions où les coûts d'électricité sont très fluctuants.

Le stockage d'énergie thermique peut prendre deux formes : la première se base sur l'utilisation de la chaleur sensible de certains matériaux solides ou liquides, la seconde sur l'utilisation de la chaleur latente de changement de phase de certains matériaux.

La première forme de stockage est réalisée tout simplement en chauffant un matériau à une certaine température, bien plus haute que sa température initiale. Cela permet ainsi de stocker de l'énergie dans ce matériau afin de la récupérer lors du refroidissement par convection, radiation ou conduction. Ce type de stockage est très utilisé pour contrôler la température dans les espaces de vie ou de travail. Néanmoins plus la demande de stockage est importante, plus le volume et le coût des matériaux nécessaires augmentent. Les matériaux utilisés pour ce type de stockage dépendent de la température d'utilisation mais peuvent être l'eau (température comprise entre 5 et 95°C) ou les roches, deux ressources très facilement accessibles, en grande quantité et à faible coût.

La seconde forme est la plus intéressante mais a un impact économique plus important. Cette forme de stockage utilise le changement de phase des matériaux ayant une forte enthalpie de changement de phase. La méthode reste la même que pour la première forme mais le volume requis pour une même quantité d'énergie stockée est nettement plus faible. C'est ici que les matériaux à changement de phase prennent une importance capitale. Le matériau le plus utilisé pour ce type de stockage est l'eau mais pour des températures bien différentes que précédemment : autour de 0°C pour voir s'opérer le changement d'état de l'eau liquide vers son état solide.

Dans le cadre de ce mémoire de maîtrise, le stockage d'énergie thermique à base de matériaux à changement de phase (MCP) est étudié, permettant de bénéficier des points suivants :

- Réduction du coût de l'énergie
- Réduction de la consommation en énergies fossiles
- Réduction de la taille des équipements actuels
- Réduction des émissions de polluants
- Accessibilité de l'énergie dans les sites isolés.

Selon la température d'opération du système, on peut choisir le MCP le plus approprié voire utiliser de multiples MCPs en cascade pour bénéficier de plusieurs changements de phase.

Les applications de stockage thermique à base de MCPs sont principalement dans le bâtiment, intégré dans les murs ou les fondations afin de réguler la température en chauffant/refroidissant selon le besoin. Ensuite ils apportent une amélioration conséquente aux systèmes de stockage d'énergie d'origine renouvelable comme l'énergie solaire ou éolienne en palliant à leur intermittence. Ce type de stockage est aussi utilisé pour les composants électroniques afin de réguler leur température et éviter l'apparition de points chauds.

1.2 Contexte de l'étude

Le sujet de ce projet de maîtrise est le résultat d'une collaboration entre l'université de Sherbrooke et l'entreprise Sigma Energy Storage. Cette entreprise a fait appel à l'université pour réaliser un projet de recherche au sujet d'un système de stockage thermique (TES pour Thermal Energy Storage), utilisé pour maximiser les performances d'un système de stockage d'énergie par air comprimé (Compressed Air Energy Storage – CAES). Ce système TES doit récupérer une partie de l'énergie thermique d'un flux d'air comprimé chaud qui sort d'un compresseur, avant que celui-ci ne soit stocké dans des bonbonnes voire des cavernes ou d'anciennes mines pour des systèmes plus grands. En phase de décharge, cette énergie doit être retransmise à l'air avant qu'il n'entre dans la turbine afin d'en maximiser le rendement (Figure 1.1).

La méthode existante est un échangeur composé de 72 tubes permettant de chauffer un fluide caloporteur. L'objectif ici est de pouvoir stocker cette énergie thermique dans des MCPs adéquats à la place, donc avec une température de changement de phase comprise entre 100 et 200°C. Néanmoins une autre solution à la place des MCPs serait l'utilisation de roches : cette solution consisterait à faire chauffer des « cailloux » en faisant passer l'air chaud à travers. Un récapitulatif rapide des avantages et inconvénients de cette technique est présenté dans le Tableau 1.1.

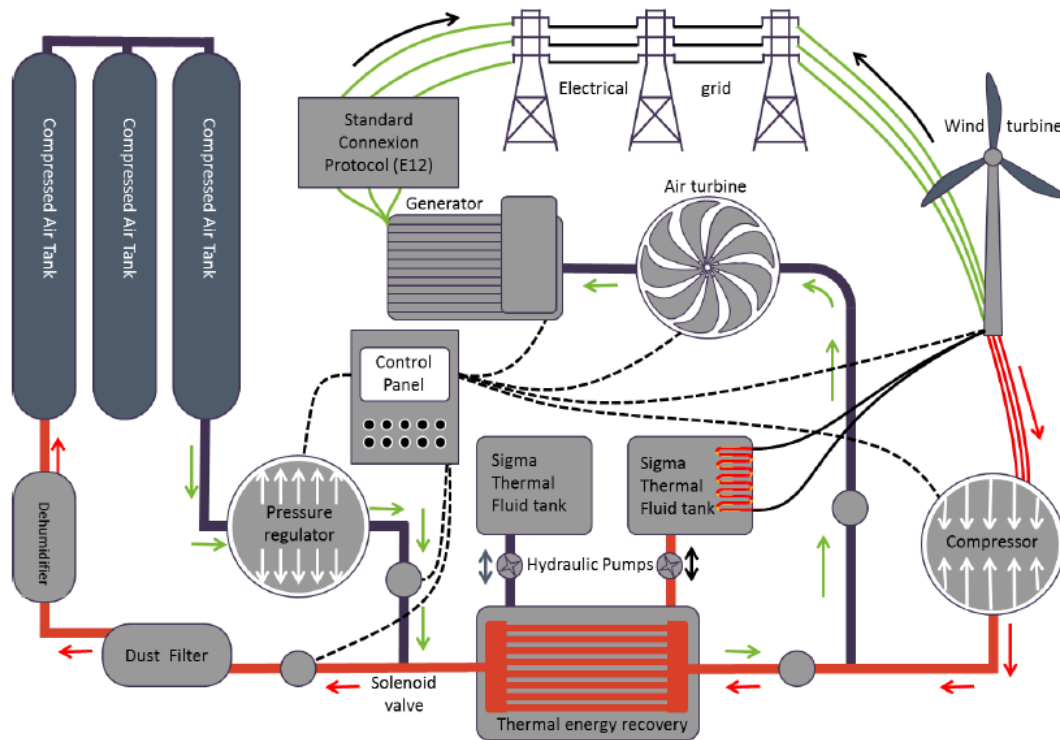


Figure 1.1 – Schéma de principe du système CAES hybride avec un TES de Sigma Energy Storage (documentation interne)

Tableau 1.1 – Avantages et inconvénients du stockage thermique dans les lits de roches, d'après Dang et al. (1987)

Avantages	Inconvénients
Facilité de mise en œuvre	Stockage de courte durée (jour/nuit)
Faible inertie thermique permettant de garder la chaleur plus longtemps	Volume nécessaire très important, faible capacité thermique
Stratification thermique de stockage permettant une restitution de la chaleur à un niveau élevé de température	Temps de charge trop lent

Le fluide caloporteur de l'échangeur du TES était à base de microfluides (particules de cuivre dans de l'huile thermique), mais il ne fonctionnait pas correctement à cause de la taille des particules qui engendrait une sédimentation très rapide. De plus la difficulté d'obtenir un mélange homogène de ce fluide pour un grand volume et le prix des microparticules étaient deux freins supplémentaires au développement de la technologie. Il a donc été décidé de se tourner vers des matériaux à changement de phase.

Les MCPs permettent de stocker une large quantité d'énergie dans un petit volume grâce à leur chaleur latente très élevée. Par exemple prenons l'acétate de sodium trihydraté avec les caractéristiques données dans le Tableau 1.2.

Tableau 1.2 – Caractéristiques de l'acétate de sodium trihydraté

Température de fusion	T_{fusion}	55 à 58°C
Chaleur latente de fusion	L_f	242 850 J. kg ⁻¹
Chaleur spécifique en phase solide	$C_{p_{solide}}$	3 310 J. K ⁻¹ . kg ⁻¹
Chaleur spécifique en phase liquide	$C_{p_{liquide}}$	3 060 J. K ⁻¹ . kg ⁻¹
Masse volumique en phase solide	ρ_{solide}	1 392 kg.m ⁻³
Masse volumique en phase liquide	$\rho_{liquide}$	1 279 kg.m ⁻³

La puissance accumulée par 1 m³ de ce MCP entre 30 et 70°C vaut 139 kWh, alors que pour l'eau, on obtient 46.4 kWh. Le MCP a donc permis de stocker trois fois plus d'énergie que l'eau dans cette gamme de température. De même si on compare le volume qu'il faut pour stocker 100 kWh de 55 à 58°C, on obtient 28.7 m³ pour l'eau contre seulement 1.1 m³ pour le MCP. Le volume est bien plus petit avec l'utilisation de MCP que des fluides caloporteurs monophasiques, ce qui les rend attrayant pour des solutions compactes et mobiles.

Les deux applications principales des CAES sont l'implémentation à grande échelle pour les régions connaissant de fortes variations des tarifs de l'électricité et à petite échelle les sites isolés comme les zones de guerre ou les communautés éloignées du Nord du Québec par exemples.

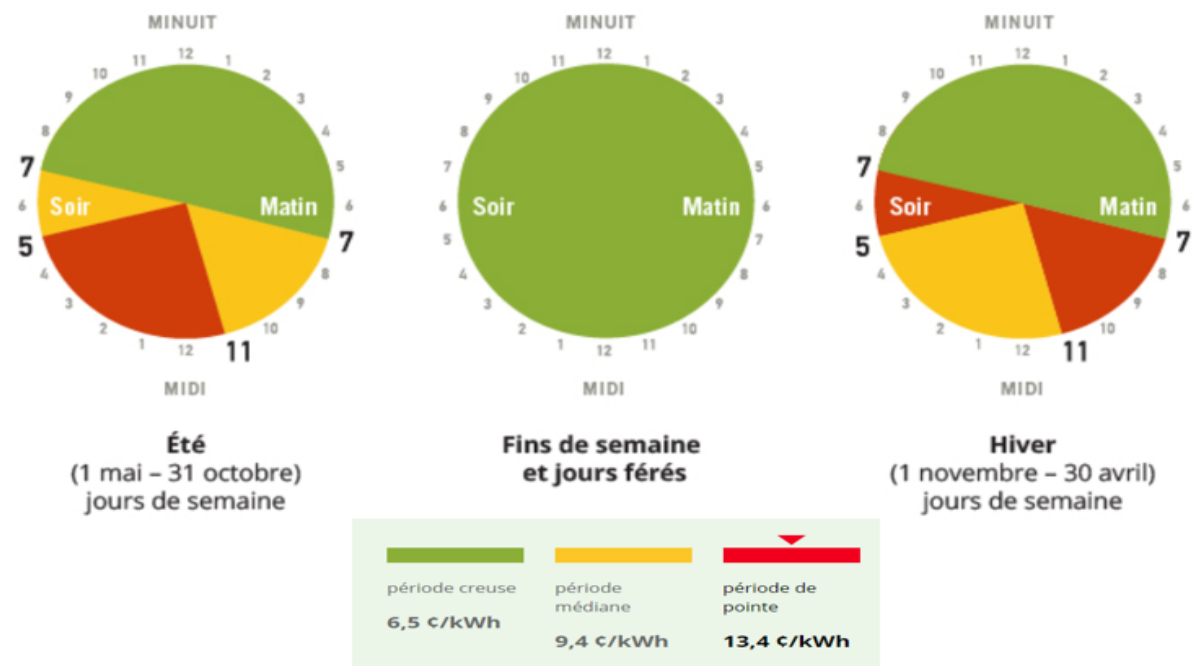


Figure 1.2 – Tarifs de l'électricité en Ontario (Ontario Energy Board, 2021)

D'après la Figure 1.2, on peut voir que le prix de l'électricité double de la période creuse à la période de pointe en Ontario. Le stockage d'énergie a donc un intérêt économique pour les entreprises de cette province. Cela est encore plus vrai pour des États comme Hawaï ou la Californie. Et d'un point de vue environnemental, ce sujet d'étude est en accord avec le protocole de Montréal consistant à réduire les SACO (substances appauvrissant la couche d'ozone). Dans les sites isolés, l'idée de stocker de l'énergie à base de MCPs couplée à un système CAES est une solution innovante permettant le remplacement des centrales diesel couramment utilisées et qui accélèrent les émissions de CO₂ et le réchauffement climatique à l'origine du dégel croissant du permafrost. On s'attend dans les régions du Nord du Québec à des augmentations de 7-9°C d'ici 2050 (Ouranos, 2015).

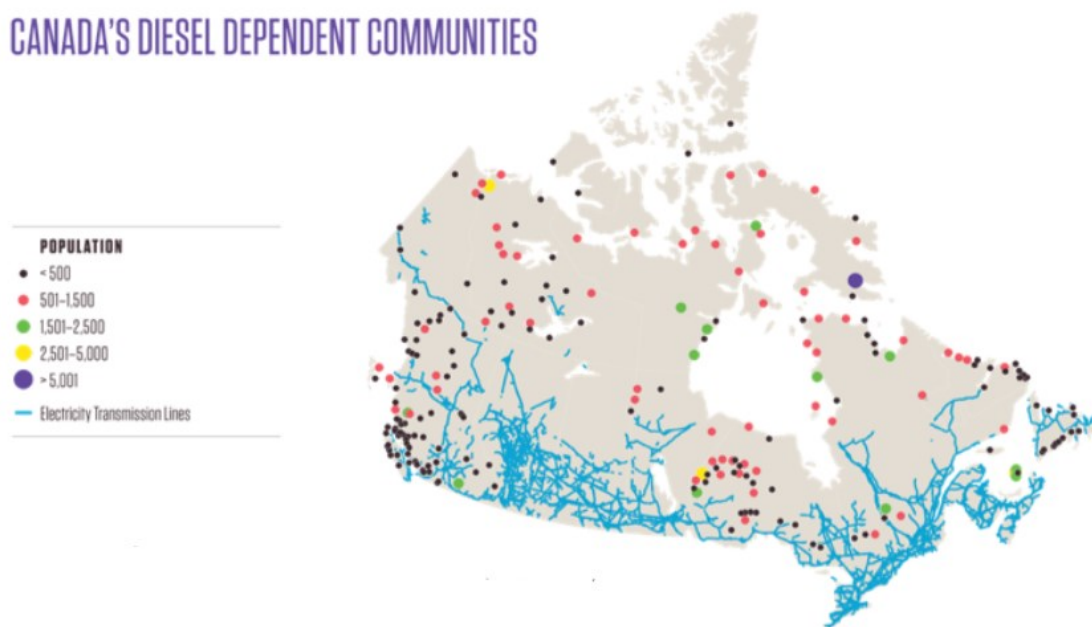


Figure 1.3 – Sites reculés dépendant du diésel (Brooks et al., 2017)

En effet, la Figure 1.3 montre le nombre important de sites dépendant du diésel (hors réseau électrique) et donc polluant bien plus que s'ils disposaient d'un système de stockage CAES à base de MCPs pour réduire les coûts et leur consommation énergétique. Il y a actuellement 292 communautés éloignées au Canada dont 44 au Québec. Cela permet de prendre conscience de l'importance de la recherche dans le stockage d'énergie et l'impact environnemental que cela peut avoir.

Le Tableau 1.3 présente la consommation de certaines des communautés au Nord du Québec, toutes sans exception reposent uniquement sur l'utilisation de centrales au diesel pour la production d'électricité. Cela montre l'importance d'un besoin de stockage d'énergie renouvelable pour réduire ses consommations en énergie polluante.

Tableau 1.3 – Puissance installée en termes de centrales au diesel dans certaines communautés du Nord du Québec (Natural Resources Canada, 2018)

Nom de la communauté	Puissance installée des centrales au diesel (kW)
Kangirsuk	1460
Akulivik	2019
Ivujivik	980
Salluit	1878

La totalité des communautés du Québec n'utilise pas les énergies renouvelables comme le solaire ou l'éolien, alors que pour des petites communautés et avec l'aide d'un TES il serait possible de pouvoir alimenter toute la population qui ne dépasse pas souvent les 1000 habitants.

Les énergies renouvelables, comme l'éolien ou le solaire, dépendent principalement des conditions climatiques et sont donc intermittentes par nature et certainement pas en accord avec les demandes en électricité des clients. Pour contrer le problème de l'intermittence de ces énergies, il faut donc assurer la continuité de l'approvisionnement à l'aide de solutions de stockage. L'intérêt est donc de pouvoir stocker le surplus d'énergie durant les périodes où la consommation est basse pour l'utiliser lorsque la demande est plus forte. Il a été montré récemment, à l'aide d'un modèle technico-économique, qu'à partir de 5.8 kW, un CAES est plus rentable qu'une batterie typique acide-plomb (Cheayb et al., 2019). Dans le cadre d'un CAES comme celui de la Figure 1.1, ce surplus d'énergie active un compresseur qui comprime l'air jusqu'à 200 bars. Comprimer l'air permet évidemment de stocker plus d'énergie pour un volume de stockage donné. Entre la compression et le stockage, l'air atteint des températures allant de 100 à 200°C (voire parfois plus). Plus d'air pouvant être stocké lorsque sa température est plus faible, une partie de cette énergie est récupérée suite à la compression et réinjectée lors de la phase de décharge pour préchauffer l'air avant la détente dans la turbine, ce qui en accroît les performances.

Le projet se focalise sur l'utilisation des MCPs comme solution de stockage thermique à haute température dans le cadre du système CAES. Une approche combinée de simulations numériques et d'expériences permettra de caractériser les performances d'un MCP judicieusement sélectionné, d'identifier des pistes d'amélioration pour les rendre éventuellement plus efficaces, et de quantifier la dégradation de leurs performances avec le nombre de cycles d'utilisation.

1.3 Objectifs

La revue de la littérature va démontrer que l'utilisation des MCPs à haute température est encore marginale. Il serait donc intéressant de mesurer les propriétés thermophysiques d'un MCP à haute température de fusion et de bien quantifier ses performances dans un système

TES plus simple que celui proposé par Sigma Energy Storage. Pour répondre à cela, les objectifs suivants ont été définis :

- Développer un nouveau banc expérimental pour évaluer les performances de ces MCPs en régime dynamique et notamment quantifier la dégradation de leurs performances en fonction du nombre de cycles de charge/décharge, ce qui n'a pas été fait dans la littérature.
- Développer un nouveau modèle numérique avec l'aide du logiciel ANSYS Fluent et comparer les résultats expérimentaux avec des simulations numériques 3D, là où les différents auteurs utilisent plutôt le logiciel TRNSYS moins précis et généralement appliqué en génie du bâtiment pour le calcul des déperditions thermiques.
- Tester une piste d'amélioration des performances du MCP sélectionné pour palier à sa faible conductivité thermique notamment.

La contribution de ce mémoire de maîtrise apportera l'occasion de pouvoir comparer deux matériaux à changements de phase avec les mêmes conditions d'expérience à l'aide du banc expérimental, qui pourra être combinée au modèle numérique, dans des températures comprises entre 100 et 200°C.

1.4 Plan du document

Ce mémoire de maîtrise est composé de cinq chapitres bien distincts :

- Le deuxième chapitre présente une revue de la littérature détaillée sur le stockage d'énergie thermique, les types de MCP, leur dégradation, les méthodes d'amélioration de leur conductivité thermique et les modèles numériques utilisés pour simuler leurs performances.
- Le troisième chapitre se focalise sur l'approche numérique adoptée, comprenant principalement la méthode enthalpie-porosité pour le changement de phase, la stratégie pour le choix du maillage et trois validations détaillées basées sur des comparaisons avec des données expérimentales issues de la littérature.
- Le quatrième chapitre est consacré au développement du nouveau banc expérimental de TES instrumenté et aux différentes méthodes de mesures des propriétés thermophysiques du MCP.
- Le cinquième chapitre traite principalement des résultats expérimentaux obtenus pour le D-mannitol puis compare les résultats numériques et expérimentaux. Le chapitre se conclut par des simulations faites avec des nanoMCPs.
- Le sixième et dernier chapitre présente les conclusions de ce projet de maîtrise et dresse quelques perspectives de recherche.

CHAPITRE 2

État de l'art

Les Matériaux à Changement de Phase (MCP) sont de plus en plus utilisés dans diverses applications : pour l'inertie thermique des bâtiments (Osterman et al., 2012), la gestion thermique en microélectronique (Peiró et al., 2015), la récupération de chaleur de panneaux solaires (Jacob et al., 2015) et autres. Le lecteur intéressé peut se référer à la revue proposée par Arunachalam (2019) pour plus d'informations. Ce chapitre présente d'abord l'intérêt des MCPs et les différentes familles suivant leur température de fusion. Ensuite les limitations des MCPs en termes de conductivité thermique et stabilité à long terme sont discutées. Le chapitre se conclut par une revue succincte des méthodes numériques pour l'étude des MCPs.

2.1 Définition et intérêt d'un matériau à changement de phase

Un matériau à changement de phase est un matériau capable de changer d'état physique, de liquide à solide et inversement, dans une gamme de température restreinte. Il faut alors distinguer les deux types de transfert de chaleur possibles (Figure 2.1) : le transfert thermique par chaleur sensible (stockage d'énergie par changement de température sans changement d'état) et le transfert thermique par chaleur latente (stockage d'énergie par changement d'état à température constante). La Figure 2.1 illustre bien le fait que l'énergie pouvant être stockée par chaleur latente est bien plus importante que celle par chaleur sensible pour l'eau.

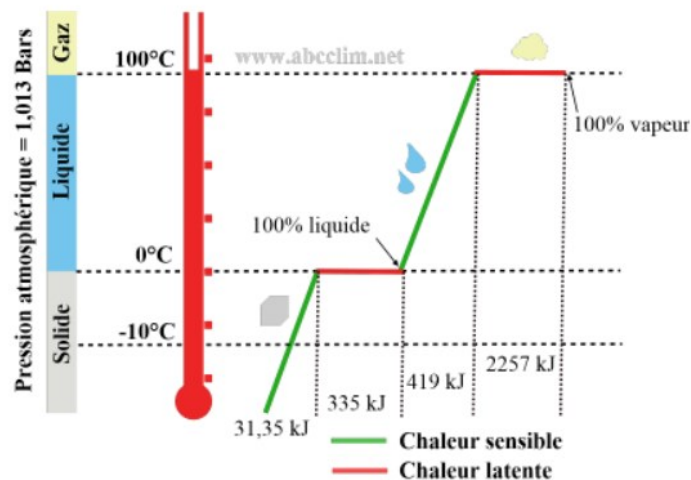


Figure 2.1 – Diagramme de changement de phase de l'eau (ABC Clim, 2021)

C'est en effet grâce aux transferts latents qu'il est possible de réduire considérablement le volume d'élément de stockage d'énergie ou d'augmenter la quantité d'énergie contenue dans un même volume de stockage. Prenons les exemples de la brique et de la paraffine pour l'illustrer, sachant que la chaleur spécifique de la brique vaut $c_{p_{briq}} \cong 1 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et que la chaleur latente de fusion de la paraffine vaut $L_{f_{paraf}} = 250 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. Les quantités d'énergie stockée sous formes sensible et latente se calculent par:

$$(E_{stockée})_{\text{Chaleur sensible}} = mc_p \Delta T \quad (2.1)$$

$$(E_{stockée})_{\text{Chaleur latente}} = mL \quad (2.2)$$

avec m la masse en kg, c_p la capacité thermique massique en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, T la température en K et L l'enthalpie de changement de phase en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$. Pour $m=1 \text{ kg}$ de chaque matériau, on peut stocker :

$$(E_{stockée})_{briq} = \Delta T \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (2.3)$$

$$(E_{stockée})_{paraf} = 250 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (2.4)$$

Pour stocker la même quantité d'énergie, il faudrait donc faire subir à la brique un changement de température de 250 K, alors que pour la paraffine, cela se produirait à température quasi-constante, sa température de fusion.

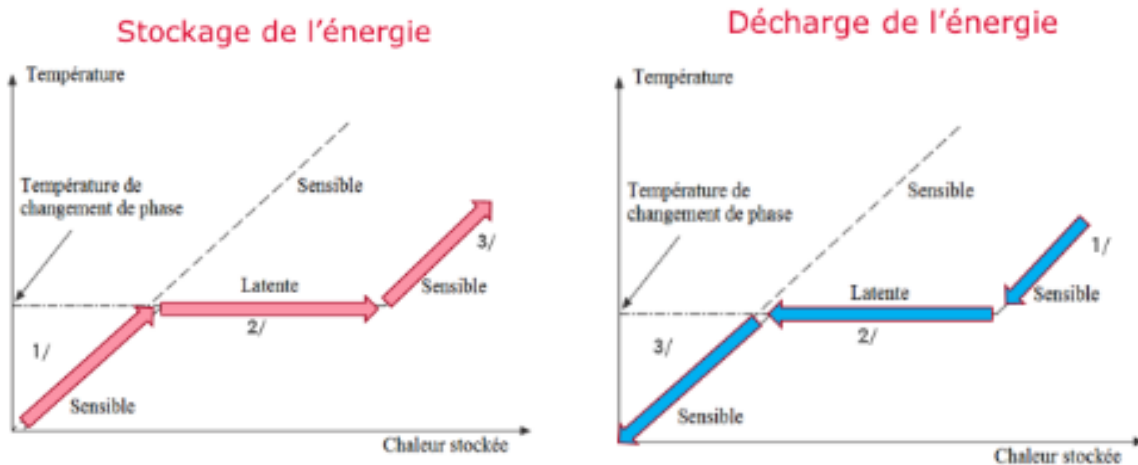


Figure 2.2 – Diagramme de phase d'un MCP en fonction de la chaleur stockée (CETIAT, 2021)

Le procédé de stockage d'énergie thermique dans le MCP est décrit par la Figure 2.2. L'objectif est de travailler aux environs du changement de phase du matériau utilisé ou de trouver le matériau adéquat avec la bonne température de changement de phase pour le système étudié. Lorsqu'un fluide chaud est mis en contact avec le MCP, celui-ci se réchauffe jusqu'à arriver à sa température de fusion et accumule alors par chaleur latente de l'énergie jusqu'au

changement de phase complet (phase de charge). Pour redistribuer cette énergie, il suffit de faire passer le fluide dans le sens inverse, le MCP redistribue alors l'énergie stockée sous forme de chaleur au fluide en changement de phase aussi (phase de décharge).

2.2 Famille de MCPs et sélection du MCP

La Figure 2.3 montre que les MCPs utilisés pour leur chaleur latente de changement d'état solide-liquide (comme dans le présent projet) s'organisent selon deux principales catégories : les MCPs organiques et inorganiques. Pour chaque catégorie, les MCPs peuvent être un mélange eutectique avec une température unique de changement de phase ou un mélange de matériaux lui conférant un changement de phase sur une certaine gamme de températures.

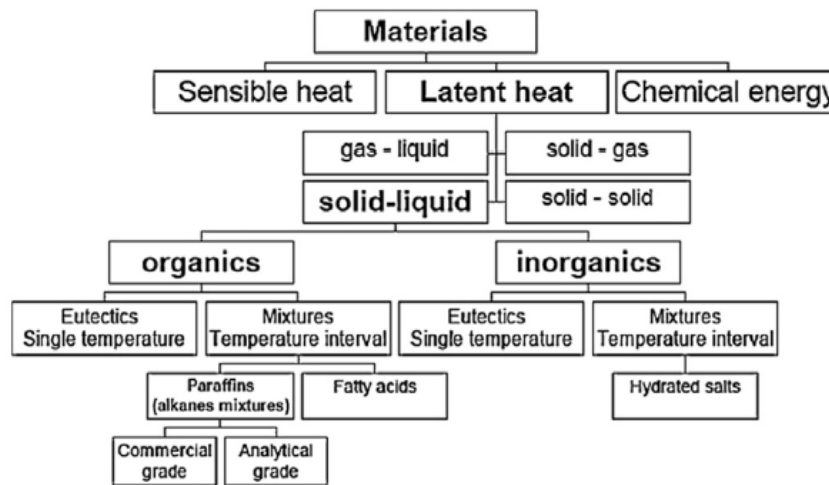


Figure 2.3 - Différentes catégories de MCPs d'après Amaral et al. (2017)

Les matériaux à changement de phase peuvent se classer selon différentes familles en fonction de leur nature. La Figure 2.4 catégorise les MCPs en fonction de leur température de fusion et de leur chaleur latente de fusion. Les matériaux à changement de phases les plus utilisés sont généralement les sels hydratés et les paraffines, car ils sont généralement moins chers et sont utilisables à des températures ambiantes, ce qui ne demande pas beaucoup d'énergie pour atteindre la température de fusion du MCP en question. Ils sont principalement utilisés dans les applications pour les bâtiments. Pour de faibles températures (en-dessous de 0°C), les mélanges eutectiques à base de chlorure de sodium sont couramment utilisés pour des applications dans le domaine de réfrigération.

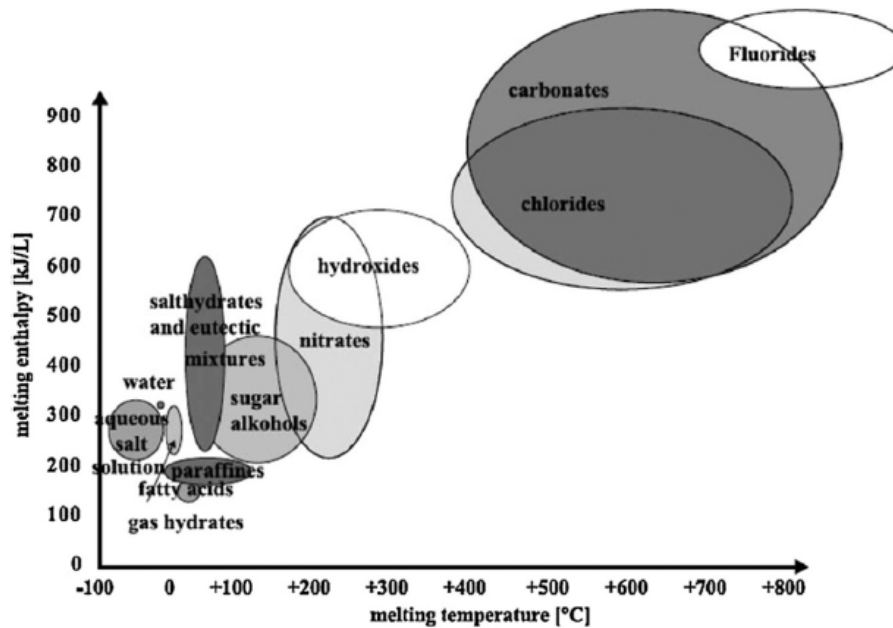


Figure 2.4 - Différentes familles de MCPs en fonction de leur température de fusion et de leur chaleur latente de fusion, d'après Amaral et al. (2017)

Dans notre projet de recherche, l'air qui sort du compresseur et qui doit être stocké dans les réservoirs est à haute température, de sorte que le fluide dans le système de stockage thermique expérimente des températures entre 100 et 200°C d'après Sigma Energy Storage. Cela limite rapidement notre choix de matériau à changement de phase ici. Le choix de la famille de MCPs se porte évidemment sur les alcools de sucre.

Tout d'abord comme il a été dit plus tôt dans ce rapport, pour qu'un MCP puisse stocker correctement de l'énergie, il faut qu'il ait une haute densité énergétique ainsi qu'une haute enthalpie de changement de phase. Ensuite, il est intéressant pour ces MCPs d'avoir une certaine stabilité en termes de nombre de cycle, qu'il ne se dégrade pas au cours des cycles de changement de phase, ou au niveau de sa composition chimique qui altérerait ses caractéristiques thermiques. De plus, il est aussi important d'observer sa dangerosité ou son impact environnemental.

Le problème avec les alcools de sucres est qu'ils sont très rapidement instables si on les chauffe à une température trop élevée. En effet, si le MCP est utilisé à une température trop élevée, il peut se décomposer et donc stocker moins d'énergie. Deux MCPs sortent cependant un peu du lot : l'érythritol (ou tétrahydroxybutane, ou érythrite) qui a une température de fusion de 117°C et une chaleur latente de 344 kJ/kg, et le D-mannitol qui a une température de fusion de 165°C et une chaleur latente de 341 kJ/kg (Kaizawa et al., 2008). Ces deux MCPs ont une température de décomposition de 160°C et 280°C respectivement, ce qui nous

autorise donc à les utiliser correctement sans les décomposer. Pour raison de simplicité, nous utiliserons le D-mannitol dans un premier temps pour des raisons économiques.

Le lecteur intéressé peut se référer aux articles de Haillot et al. (2011), Solé et al. (2014), Shao et al. (2019) ou Neumann et al. (2019), qui traitent de la stabilité de ces MCPs. Dans ces articles il est montré par exemple qu'on peut avoir une perte de masse allant jusqu'à 3% si la température de travail est trop élevée par rapport à la température de fusion du MCP, mais que ce problème peut être réduit par l'ajout d'antioxydant ou par l'utilisation d'argon comme gaz inerte (Neumann et al., 2019). De plus il est montré qu'après 50 cycles on peut observer une baisse entre 10 et 15% de l'énergie stockée pour certains MCPs et cela peut aller jusqu'à une baisse de 40 % après seulement 20 cycles (Solé et al., 2014). Il en est de même en ce qui concerne leur stabilité chimique.

Une attention particulière doit être portée au protocole expérimental lorsqu'il s'agit de systèmes incluant un MCP. En effet, il ne faut pas avoir une température de travail trop élevée pour éviter toute dégradation chimique du MCP. De plus, l'ajout d'antioxydant ou d'une atmosphère contrôlée en utilisant un autre gaz comme l'argon permet de garder les caractéristiques thermiques des MCPs le plus longtemps possible.

2.3 Principales limitations des MCPs

Les deux principales limitations des MCPs sont leur faible conductivité thermique et la dégradation de leur capacité de stockage après un certain nombre de cycles de charge / décharge.

2.3.1 Conductivité thermique

Tout d'abord, les matériaux à changement de phase ont une faible conductivité thermique. Cela a un impact important sur le temps nécessaire pour obtenir un changement de phase complet dans un système de grande taille (Tao et al., 2018) et a donc des conséquences sur les temps de charge et de décharge. Dans les applications impliquant un CAES, les temps de charge / décharge visés sont généralement de quelques heures (4 à 6 h), tout dépendamment de l'application spécifique, du site et de la puissance installée entre autres exemples.

Il existe des moyens pour améliorer la conductivité thermique des MCPs comme le montre la Figure 2.5. L'encadré en rouge montre les solutions envisagées et envisageables à la suite de ce projet.

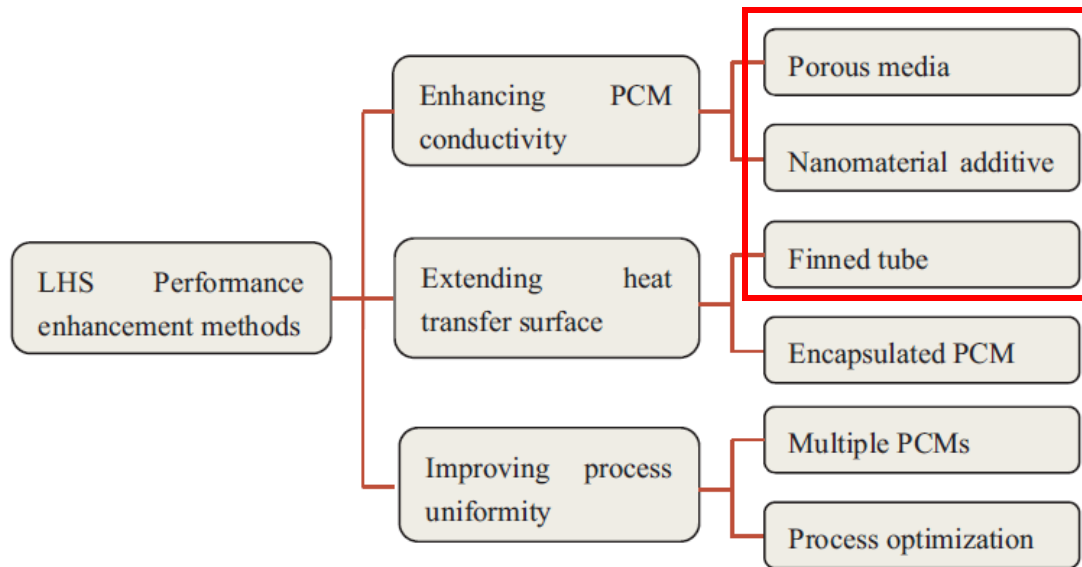


Figure 2.5 - Paramètres améliorant les performances thermiques des MCPs, d'après Tao et He (2018)

De nombreuses solutions existent pour améliorer la conduction thermique et ainsi favoriser les échanges entre le flux d'air chaud et le matériau à changement de phase. Donc par la suite seront cités les trois premières méthodes pour améliorer le stockage d'énergie thermique en jouant sur la conduction thermique.

- **L'utilisation d'ailettes axiales et radiales**

Il y a tout d'abord la solution à base d'ailettes axiales ou radiales qui permet d'améliorer la conduction thermique en augmentant la surface de transfert thermique.

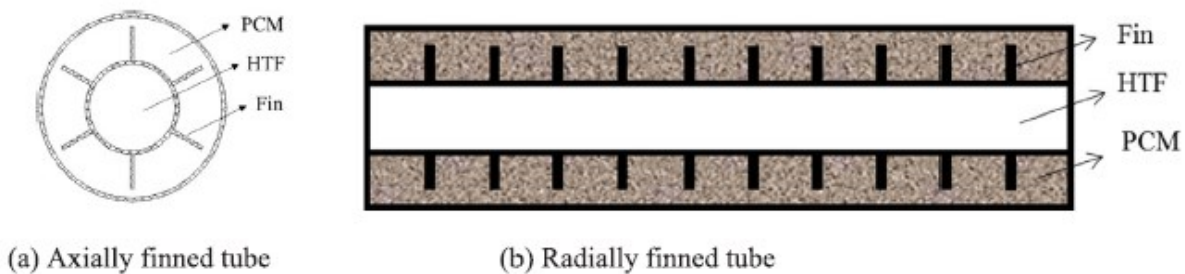


Figure 2.6 - Première méthode en utilisant les ailettes, d'après Tao et al. (2018)

Comme le montre la Figure 2.6, les ailettes sont régulièrement espacées dans la direction de l'écoulement du fluide et placées du côté du MCP. Elles agissent comme des prolongements des parois du tube central. À gauche, on peut voir des ailettes axiales qui partent du cylindre

central où le fluide passe (HTF : Heat Transfer Fluid). À droite, on peut voir des ailettes radiales qui sont comme des cercles concentriques au cylindre central. Le MCP remplit l'espace où se situent les ailettes et la chaleur du fluide peut ainsi atteindre une plus grande partie du MCP par l'intermédiaire de ces parois supplémentaires afin que la température de fusion soit amenée jusqu'à la paroi du cylindre extérieur plus rapidement.

La Figure 2.7 présente l'évolution temporelle de la fraction de solide d'un MCP sans et avec des ailettes en forme de Y. Lohrasbi et al. (2016) comparent aussi les résultats obtenus avec des nanoparticules ajoutés dans le MCP (NEPCM : Nano-Enhanced PCM). Sans ailettes ni ajout de nanoparticules, il faut 13 000 s pour faire solidifier complètement le MCP. L'ajout de 2.5% voire 5% (en volume) de nanoparticules n'a que peu d'influence sur les résultats. Par contre, l'ajout de 4 ailettes en forme de Y (sur la circonférence) permet de réduire le temps pour une solidification complète à 200 s environ, soit un temps divisé par un facteur 6.5.

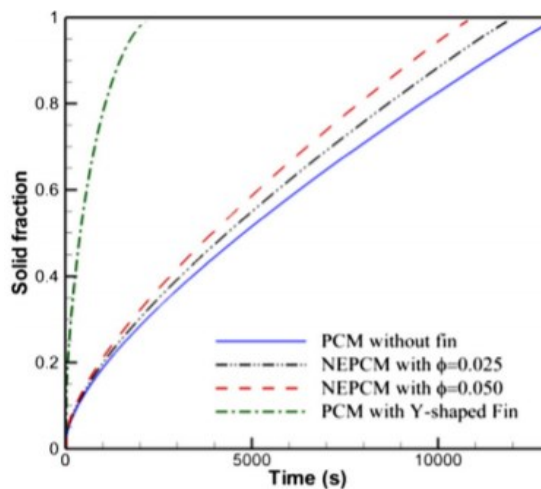


Figure 2.7 – Influence d'aillettes en aluminium en forme de Y sur la fraction de solide, d'après Lohrasbi et al. (2016)

Tableau 2.1 - Récapitulatif d'articles qui utilisent des ailettes

Ailettes	Matériau	MCP	Température de fusion (°C)	Article	Remarques
Axiales	aluminium	Eau	0	Lohrasbi et al. (2016)	Temps de changement de phase réduit jusqu'à 32 %
Axiales	cuivre	RT50	45	Hosseini et al. (2015)	Temps de changement de phase réduit jusqu'à 20 %
Axiales	aluminium	KNO ₃	335	Khalifa et al. (2014)	Augmentation de l'énergie stockée jusqu'à 86 %
Radiales	cuivre	Xylitol	93	Shon et al. (2014)	Temps de changement de phase réduit jusqu'à 33.7 %
Radiales	cuivre	RT22	19	Zhao et Tan (2015)	Coefficient de performance augmente de 25.6 %
Radiales	nickel	KNO ₃	335	Tiari et al. (2015)	Temps de changement de phase réduit jusqu'à 30 %

De nombreux auteurs se sont intéressés à l'ajout d'ailettes radiales ou axiales pour réduire les temps de charge / décharge des MCPs, conduisant tous à des conclusions similaires. Le Tableau 2.1 récapitule certains articles qui traitent des ailettes axiales ou radiales.

- **Milieus poreux**

Les milieux poreux sont très utilisés pour améliorer la conduction thermique des matériaux à changement de phase et incluent principalement deux méthodes : les mousses métalliques comme celles de la Figure 2.8 et les extensions de graphite.

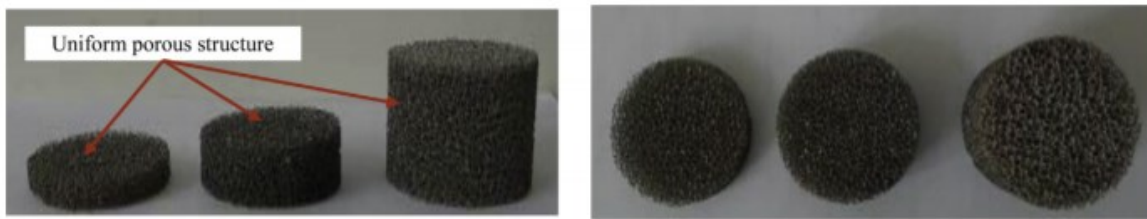


Figure 2.8 – Images représentant des mousses métalliques, d'après Xiao et al. (2014)

Tout d'abord les mousses métalliques généralement utilisées, entre 0 et 100°C, sont les mousses à base de cuivre, nickel ou d'aluminium. Elles permettent d'améliorer la conduction thermique des MCPs pour les raisons suivantes:

- les métaux en question ont des conductivités thermiques assez élevées : celle du cuivre est de 401 W/(m.K) à comparer à celle de la paraffine qui vaut 0.2 W/(m.K), par exemple;
- une forte porosité (75 à 95%) ce qui garantit une forte augmentation de la surface de contact entre la mousse et le MCP sans réduire de manière significative le volume de MCP stocké;
- une stabilité chimique à basse température.

Les mousses agissent donc en partie comme les ailettes en augmentant la surface de contact. Ces mousses permettent d'obtenir des résultats impressionnants quant à la conductivité thermique effective par rapport à celle du MCP de base, allant jusqu'à multiplier par 44 sa conductivité comme le montre l'étude de Xiao et al. (2014). Le Tableau 2.2 récapitule des articles traitant de l'utilisation de milieux poreux pour améliorer la conductivité thermique des MCPs. Il faut néanmoins considérer ces résultats avec une certaine précaution car la plupart des études sont numériques et d'un article expérimental à l'autre, certaines divergences sont parfois observées.

Tableau 2.2 - Récapitulatif des articles traitant de MCPS avec un milieu poreux

Matériau poreux	MCP	T_f (°C)	Référence	Observation
Mousse de cuivre	Paraffine	60-62	Xiao et al. (2014) (Expérimental)	Augmentation jusqu'à 44 fois de la conductivité thermique du MCP
Mousse de cuivre	Paraffine	42	Wang et al. (2016) (Numérique)	Jusqu'à 48 fois
Mousse de nickel/graphène	n-carboxylique	50.6-62.8	Liang et al. (2015) (Expérimental)	Jusqu'à 14 fois
Graphite	Paraffine	41.6	Sari et Kareipekli (2007) (Expérimental)	Jusqu'à 4 fois
Graphite	Paraffine	58	Zhong et al. (2010) (Expérimental)	Jusqu'à 570 fois
Graphite	Neopentyl glycol	45	Wang et al. (2013) (Expérimental)	Jusqu'à 88 fois

De l'autre côté, il y a les extensions de graphite, utilisées dans les applications à plus hautes températures, généralement supérieures à 100 °C. Néanmoins, il peut tout de même être utilisé à basse température. De même que précédemment, le graphite permet d'améliorer considérablement la conductivité thermique des MCPs, d'un facteur allant jusqu'à 200 (Tao et al., 2015). Les résultats ici peuvent être contradictoires. Pour du graphite dans de la paraffine, Sari et Kareipekli (2007) rapportent une augmentation d'un facteur 4 de la conductivité thermique du MCP, contre un facteur 570 pour quasiment le même matériau, comme le rapportent Zhong et al. (2010). Ces différences peuvent être dues à la préparation des matériaux qui diffèrent ou à une quantité de graphite ajoutée différente.

L'intérêt de ces méthodes est qu'elles restent assez simples à mettre en place, il suffit de mettre en place la mousse ou le graphite puis de réussir à combiner les deux par un passage solide-liquide du MCPs pour être certain que celui-ci s'espace bien dans tout le milieu poreux sans laisser de poches d'air. Ensuite, ce milieu joue le rôle de conducteur du MCP afin d'amener la température de fusion dans tout le matériau.

- **Ajout de nanoparticules**

L'ajout de nanoparticules permet aussi d'améliorer la conductivité thermique des MCPs. Les plus utilisées aujourd'hui sont les nanomatériaux à base de carbone comme le graphite ou le graphène pour des applications à basses et hautes températures. Leur utilisation est limitée par leur coût prohibitif allant jusqu'à 1 million / kg pour le graphène voire impossible dans le cas d'un CAES compte-tenu de la masse de MCP nécessaire (allant jusqu'à 1 tonne).

Mais il y a aussi l'ajout de nanoparticules de métal et d'oxyde de métal qui sont surtout utilisées pour les MCPs à basse température mais les gains attendus sont moindres à cause de la plus faible conductivité de ces métaux par rapport au graphène, par exemple. L'ajout de nanoparticules dans un MCP sera traité principalement dans la thèse d'Hazhir Fatahi (en cours) qui se concentre surtout sur la création d'un MCP, l'acide adipique, avec ajout de nanoparticules de boehmite. Cette solution sera testée numériquement à la fin du Chapitre 5.

Il faut cependant noter qu'il est rare de pouvoir ajouter plus de 2% de nanoparticules en volume dans un fluide ou un MCP et que dans des conditions de préparation optimale, il est rare d'obtenir des gains de conductivité de plus de 30%. Prenons l'exemple de nanofluides eau-alumine considérés par Bouguerra (2019). Pour de petits échantillons et une préparation optimisée du nanofluide (gestion du pH, dispersion par sonification...), l'auteur reporte un gain de 27% de la conductivité thermique de l'eau. Le tableau 2.5 récapitule 3 articles traitant des nanoparticules dans les MCPs à haute température.

Tableau 2.3 – Articles traitant de l'ajout des nanofluides dans les MCPs

Nanoparticules	MCP	T _f (°C)	Référence	Remarques
Alumine	D-mannitol	165	Karthick et Suresh (2021) (Expérimental)	Observation de l'impact de différentes concentrations d'alumine et de méthodes de refroidissement sur l'énergie rendue (conductivité thermique augmentée de 28.57 %)
Graphite	Polyethylene	130	Yang et al. (2016) (Expérimental)	Augmentation de 160 % de la conductivité thermique
Alumine et oxyde de cuivre	Myo-Inositol	160-260	Singh et al. (2017) (Expérimental)	Observation de la variation du point de fusion après 50 cycles : baisse de 2 à 4 °C avec l'alumine et baisse de 0.5 à 1.1 °C pour l'oxyde de cuivre; Observation de la stabilité chimique avec une réduction de seulement 3% de la masse après 50 cycles (gain en conductivité thermique non mentionné)

2.3.2 Dégradation des MCPs

Un matériau à changement de phase doit répondre à certains critères afin de pouvoir être utilisés correctement pour des systèmes de stockage d'énergie thermique comme une chaleur latente de changement de phase élevée, une température spécifique de changement de

phase ou encore un prix faible. Néanmoins une des caractéristiques les plus importantes est la dégradation du matériau, en particulier pour des MCPs à haute température de fusion qui ont des dégradations plus importantes et plus rapidement. Cette dégradation du matériau entraîne différents problèmes comme une baisse des propriétés thermophysiques nuisant à son utilisation de stockage thermique.

La dégradation d'un MCP se vérifie principalement par deux observations qui sont la stabilité cyclique, c'est-à-dire sa capacité à avoir une faible variation de ses propriétés thermiques au cours de cycles de charge et décharge, et la stabilité chimique comme une réduction faible de la perte de masse. De nombreuses études de la littérature définissent la stabilité thermique, chimique et physique d'un matériau en fonction d'un certain nombre de cycles de charge et décharge comme Rathod et Banerjee (2013) lors de leur revue de la littérature. Néanmoins les deux paramètres les plus importants et plus observés sont la stabilité de la chaleur latente avec la température de fusion du matériau en fonction du nombre de cycle. Pour cela la plupart des chercheurs utilisent la mesure par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) afin de mesurer ces deux propriétés et ainsi déduire si le matériau a une stabilité cyclique et chimique.

Aujourd'hui aucune méthode standard existe afin de définir la stabilité cyclique d'un MCP et les résultats varient d'un article à l'autre. Néanmoins en ce qui concerne la stabilité de sucres d'alcool comme le D-mannitol qui est étudié lors cette étude, la mesure par DSC et par spectrométrie infrarouge est utilisée majoritairement dans plusieurs articles comme Solé et al. (2014) ou Neumann et al. (2019).

Neumann et al. (2019) observent plus précisément l'impact de l'air sur le D-mannitol en menant des expériences sous argon et sous air ambiant. Ils mesurent ainsi une diminution de 37% de l'enthalpie de fusion lorsque le MCP est en contact avec l'air contre une diminution de 10% sous argon, le tout au bout de 120h. De plus ils observent une perte de masse à hauteur de 3% sous air contre 0.75% sous argon. Il est donc important de noter que la dégradation du MCP a toujours lieu mais qu'elle peut être minimisée sous atmosphère contrôlée.

Toujours à propos du D-mannitol, Rodriguez-Garcia et al. (2016) observe une surfusion sous argon commençant à 130 °C au premier cycle pour se retrouver à 128 °C au 50^{ème} cycle. De plus ils notent une diminution drastique du temps de changement de phase au fur et à mesure du nombre de cycle : 40 min au cycle 1 contre 20 min au cycle 25. Enfin une perte de masse de 12% est mesurée après 11 jours à 180 °C.

Solé et al. (2014) traitent de différents sucres d'alcool comme le myo-inositol, le galacticol et le D-mannitol. Pour le myo-inositol, une diminution de l'enthalpie de fusion de 10% ainsi qu'une diminution de l'enthalpie de solidification de 20% sont mesurées après 50 cycles. De plus la température de fusion varie très peu mais baisse de 12% pour la température de solidification. En ce qui concerne le galacticol, la température de fusion est réduite de 40%

après seulement 18 cycles de charge et décharge et plus aucun pic de changement de phase est observé après le cycle 19. Pour finir, le D-mannitol subit une diminution de son enthalpie de changement de phase à hauteur de 30% après 20 cycles et à hauteur de 50% après 50 cycles mais sa température de changement de phase reste sensiblement la même.

La plupart de ces études et mesures ont été réalisées pour des petites quantités de MCP par mesure DSC et ne reflètent pas les conditions réelles de TES pour lesquelles le matériau devrait être utilisé. Il est donc intéressant d'observer le vieillissement de ces MCPs à haute température de fusion pour des quantités plus représentatives des systèmes réels.

2.4 Modélisation numérique des MCPs

Afin de caractériser numériquement le changement de phase de MCPs, plusieurs méthodes existent avec leurs avantages et inconvénients quant à leur justesse en comparaison avec les mesures expérimentales. De plus différents logiciels permettent de simuler ce phénomène mais comme le montre la Figure 2.9, le problème est généralement traité par des logiciels commerciaux avec ANSYS (Fluent et CFX) en tête.

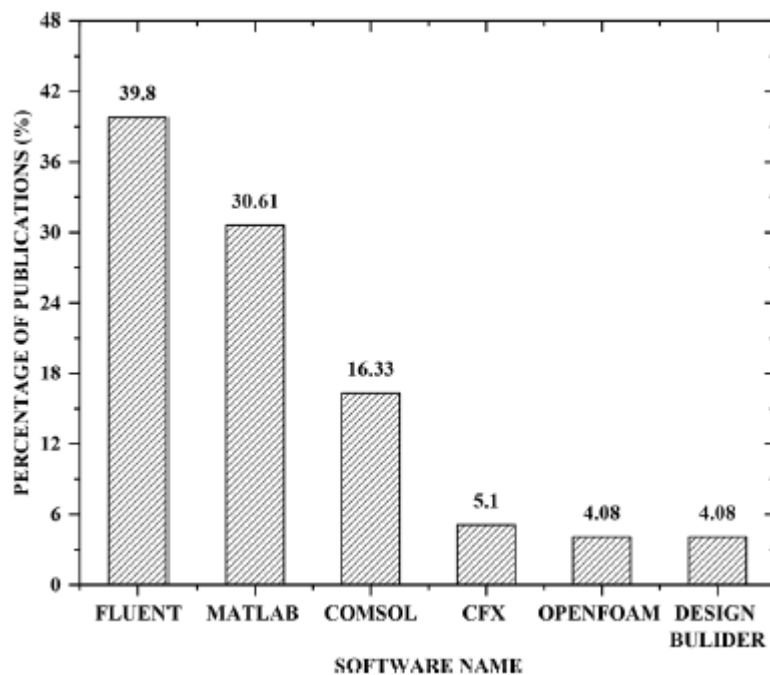


Figure 2.9 – Logiciels utilisés pour la simulation de matériaux à changement de phase comparé au pourcentage de travaux réalisés, d'après Prakash et al. (2021) Asgharian et Baniasadi (2019), Liu et al. (2020) et Prakash et al. (2021) présentent une revue des différents travaux numériques réalisés et méthodes employées pour l'étude de la fusion/solidification d'un MCP. La suite de cette section présente brièvement les différentes

méthodes existantes cités dans le Tableau 2.4 pour représenter numériquement l'évolution temporelle du changement de phase d'un MCP.

Tableau 2.4 – Tableau récapitulatif des différentes méthodes utilisées

Articles	Applications	Méthode utilisée	Erreur observée
Lin et al. (2016)	Bâtiments	Méthode de l'enthalpie	2.5%
Li et al. (2018)	Panneaux solaires	Méthode de l'enthalpie-porosité	7%
Tao et al. (2013)	Panneaux solaires	Méthode des éléments finis	0.3%
Lu et al. (2017)	Bâtiments	Méthode de la capacité thermique	6.8%

• Méthodes basées sur l'enthalpie

Il existe deux méthodes basées sur l'enthalpie de changement de phase, la première est la méthode de l'enthalpie. Elle est très utilisée pour la simulation de systèmes à base de matériau à changement de phase car les processus de convection et de diffusion de la chaleur sont correctement prédits. La principale équation pour l'enthalpie h à un instant $k + 1$ est donnée ci-dessous suivant l'article de Lin et al. (2016), en supposant les échanges thermiques 1D :

$$h^{k+1} = \begin{cases} h_{heating}(T^{k+1}), & \begin{cases} \text{si } h^k = h_{heating}(T^k), T^{k+1} \geq T^k, T_s < T^k < T_l \\ \text{ou si } T^k \geq T_l \end{cases} \\ C_{p,eq}^k(T^{k+1} - T^k) + h^k, & \begin{cases} \text{si } h^k = h_{heating}(T^k), T^{k+1} < T^k, T_s < T^k < T_l \\ \text{ou si } h_{heating}(T^k) < h^k < h_{cooling}(T^k), T_s < T^k < T_l \\ \text{ou si } h^k = h_{cooling}(T^k), T^{k+1} > T^k, T_s < T^k < T_l \end{cases} \\ h_{cooling}(T^{k+1}), & \begin{cases} \text{si } h^k = h_{cooling}(T^k), T^{k+1} \leq T^k, T_s < T^k < T_l \\ \text{ou si } T^k \leq T_s \end{cases} \end{cases} \quad (2.5)$$

où T est la température, C_p la chaleur spécifique supposée constante pour les états liquide et solide et $h_{heating}$ et $h_{cooling}$ représentent respectivement les courbes de chauffe et de refroidissement. De plus T_s et T_l représentent les températures à partir desquelles le matériau est solide ou liquide.

La seconde méthode plus complète est la méthode dite de l'enthalpie-porosité, proche de la méthode précédente mais avec de nouveaux termes à prendre en compte. Cette méthode est la méthode principalement utilisée et est décrite dans le Chapitre 3 de ce mémoire. L'avantage de cette méthode est sa rapidité de convergence et sa haute précision. La principale différence avec la méthode précédente est le fait de considérer l'enthalpie comme la somme de l'enthalpie due à la chaleur sensible avec l'enthalpie résultant de la chaleur latente. Cette méthode est disponible notamment dans ANSYS Fluent et CFX et est fortement recommandée dans la récente revue de Prakash et al. (2021). Elle sera donc utilisée dans cette étude.

- **Méthode des éléments finis**

Cette méthode est une des méthodes les plus conventionnels et simple à mettre en place afin de résoudre les équations aux dérivés partielles. Cette méthode a une haute précision, une bonne stabilité ainsi qu'une bonne convergence. Cette formulation est facilement adaptable à des maillages non structurés. Tao et al. (2013) présente l'équation d'énergie en coordonnées cylindriques:

$$(\rho C_p)_p \frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k_p \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r k_p \frac{\partial \theta}{\partial r} \right) - \rho_0 \Delta H \frac{\partial f}{\partial t} \quad (2.6)$$

où θ représente la différence entre la température du MCP et sa température de fusion, k_p est la conductivité thermique du MCP et f est la fraction de liquide.

- **Méthode de la capacité thermique**

Dans cette méthode, la capacité thermique est considérée comme une fonction de la température pendant le processus de changement de phase. Zeneli et al. (2021) utilisent l'équation suivante pour la capacité thermique lors de la phase de fusion ou de solidification :

$$C_{eff,p} = \begin{cases} C_{p,s} & T < T_s \\ \frac{C_{p,s} + C_{p,l}}{2} + \frac{L}{2\Delta T} & T_s < T < T_l \\ C_{p,l} & T > T_l \end{cases} \quad (2.7)$$

où T_s et T_l sont les températures initiale et finale du changement de phase, $\Delta T = (T_l + T_s)/2$ et L la chaleur latente de changement de phase.

- **Modèle numérique pour les nano-MCPs**

Afin de considérer l'ajout de nanoparticules dans un matériau à changement de phase, deux modèles physiques existent qui sont les approches à simple phase et à deux phases. La première approche est de loin la plus fréquemment utilisée. En effet, on manque de connaissances sur le traitement des nanoparticules et leur diffusion dans le MCP. Le problème de l'approche monophasique est que cela ne représente pas les relations existantes entre le MCP et les nanoparticules lors d'un changement de phase, les nanoparticules sont supposées être mélangées de façon homogène au MCP et les propriétés thermiques du nano-MCPs sont alors moyennées et évaluées par des corrélations qui dépendent de la fraction volumique, du diamètre et du type de nanoparticules, du MCP... elles manquent donc de généralité et ne représentent pas tous les phénomènes physiques, surtout lorsque le MCP est en phase liquide (mouvement Brownien, couche nano...). Xiong et al. (2020) présente ces différents modèles et leurs principales équations. Le modèle de dispersion thermique est le modèle de base mais il ne prend pas en compte les interactions possibles entre les nanoparticules et le MCP.

2.5 Question de recherche

Suite à cette revue de la littérature et aux objectifs définis à la Section 1.3, la question de recherche qui se pose est la suivante :

Peut-on utiliser un matériau à changement de phase à bas coût comme solution de stockage d'énergie thermique à des températures comprises entre 100 et 200°C, dans le cadre d'un système industriel de stockage d'énergie par air comprimé (CAES) ?

Une approche couplant la caractérisation des principales propriétés thermiques du MCP, la quantification de ses performances dans un nouveau banc expérimental développé au laboratoire et des simulations numériques 3D sera privilégiée afin de répondre à cette question.

CHAPITRE 3

Approche numérique

Dans ce chapitre, le modèle numérique développé sous ANSYS Fluent est présenté. Il est ensuite validé par rapport à des données expérimentales issues de la littérature pour trois configurations différentes mais toutes incluant un matériau à changement de phase.

3.1 Modélisation numérique

3.1.1 Méthode numérique et paramètres utilisés

Le logiciel utilisé pour cette étude est ANSYS Fluent V18.0, qui est basé sur la méthode des volumes finis. Il représente le logiciel le plus utilisé et le plus adapté pour des simulations de transfert de chaleur à base de matériau à changement de phase comme le fait remarquer Prakash et al. (2021).

La méthode utilisée pour résoudre la fusion du matériau à changement de phase est la méthode dite **enthalpie-porosité** présentée ci-dessous. Cette méthode permet de résoudre les équations de conservation de la masse (Eq. 3.1), des moments (Eq. 3.2) et de l'énergie (Eq. 3.3). Les variations de densité selon la température sont simulées à l'aide de l'approximation de Boussinesq. Les équations de continuité, de quantité de mouvement et d'énergie thermique pour la phase fluide s'écrivent:

$$\text{Équation de continuité : } \nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (3.1)$$

$$\text{Équation de quantité de mouvement : } \rho_0 \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = -\nabla(p + \rho_0\phi) + \mu\nabla^2\mathbf{v} - g\alpha\delta T\rho_0 \quad (3.2)$$

$$\text{Équation de l'énergie thermique : } \frac{\partial}{\partial t}(\rho H) + \nabla \cdot (\rho H \vec{v}) = \nabla \cdot (k\nabla T) + S \quad (3.3)$$

Dans les équations 3.1 à 3.3, \mathbf{v} représente le vecteur vitesse, ρ la densité, p la pression, k la conductivité thermique, α le coefficient de dilatation thermique et S un terme source. L'indice 0 représente une propriété évaluée à la température de référence.

L'enthalpie H totale dans l'équation (3.3) est alors définie par :

$$H = h + \Delta H \quad (3.4)$$

avec

$$\begin{cases} h = h_{ref} + \int_{T_{ref}}^T c_p dT \\ \Delta H = \beta L \end{cases} \quad (3.5)$$

et β est la fraction de liquide qui peut s'écrire :

$$\left\{ \begin{array}{l} \beta = 0 \text{ si } T < T_{solidus} \\ \beta = 1 \text{ si } T > T_{liquidus} \\ \beta = \frac{T - T_{solidus}}{T_{liquidus} - T_{solidus}} \text{ si } T_{solidus} < T < T_{liquidus} \end{array} \right. \quad (3.6)$$

Le terme source S de l'équation (2.7) prend alors la forme suivante :

$$S = \frac{(1 - \beta)^2}{\beta^3 + \epsilon} A_{mush} (v - v_p) \quad (3.7)$$

où A_{mush} est la constante de la « zone pâteuse », ϵ un petit nombre de l'ordre de 0.001 pour empêcher la division par zéro et v_p la vitesse du solide due à la traction du matériau solidifié.

Pour la suite de l'étude, le schéma SIMPLE est utilisé pour résoudre le couplage vitesse-pression, et le schéma PRESTO est adopté pour la correction des équations de pression. Tous les gradients sont évalués à partir de la loi des moindres carrés. Toutes les simulations sont calculées en 3D et en régime transitoire avec une initialisation standard. Le pas de temps est fixé et à chaque pas de temps, 200 sous-itérations statistiques sont imposées afin d'assurer la convergence des différents résidus en-dessous de 10^{-5} . Les coefficients de sous-relaxation sont fixés généralement aux valeurs par défaut dans ANSYS Fluent lorsqu'ils ne sont pas précisés.

Tous les calculs ont été réalisés sur les différents clusters du réseau Compute Canada.

3.1.2 Stratégie pour la construction du maillage

Les différents maillages ont été réalisés à l'aide du logiciel ICEM d'ANSYS. Afin d'éviter des analyses d'indépendance des résultats au maillage pour chaque cas de calcul, des critères objectifs liés au maillage doivent être systématiquement atteints.

Compte-tenu des géométries relativement simples envisagées (sphère, cylindre etc) et afin d'assurer un maillage de qualité tout en essayant de réduire le temps de calcul, le choix s'est porté sur des maillages quadrilatéraux.

Chaque maillage doit satisfaire les conditions suivantes :

- Indice de cellule du maillage écrasé proche de 0 défini par la relation suivante :

$$\max \left[1 - \frac{\overrightarrow{A}_i \cdot \overrightarrow{r_{c0/xf_i}}}{|\overrightarrow{A}_i| \cdot |\overrightarrow{r_{c0/xf_i}}|} \right]$$

où $\overrightarrow{r_{c0/xf_i}}$ représente les vecteurs pointant du centre de gravité de chaque cellule vers le centre de la cellule, et \overrightarrow{A}_i les vecteurs de surface de chaque cellule.

- Asymétrie volumique des cellules définie par l'erreur relative pour chaque taille de cellule comparée à la taille optimale de chaque cellule. Ce paramètre non dimensionnel doit être proche de 0.3 pour assurer un bon maillage, 0 étant parfait.
- Un rapport d'aspect comme défini sur la Figure 3.1 inférieur à 5.

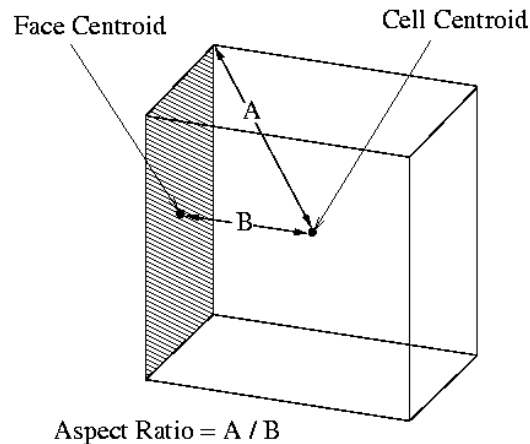


Figure 3.1 – Rapport d'aspect d'une cellule de calcul (ANSYS Fluent User's guide, 2020)

Afin de respecter les paramètres décrits ci-dessus et définir un bon maillage, il est donc nécessaire de respecter certains critères sous le logiciel ANSYS ICEM :

- Angle des cellules supérieur à 18° , sachant que 90° est l'angle optimal pour un maillage quadrilatéral;
- Rapport d'aspect inférieur à 100;
- Déterminant relatif supérieur à 0.3, qui est le rapport du plus petit déterminant de la matrice Jacobienne par le plus grand déterminant de cette même matrice. Cela représente la qualité du maillage quadrilatéral : un déterminant de 1 signifie que le maillage est parfaitement régulier et un déterminant proche de 0 signifie que de nombreuses mailles sont « écrasées »;
- L'asymétrie d'Erikson proche de 1, c'est un critère empirique mesurant le cisaillement des cellules proche de l'élément étudié en utilisant l'approximation des moindres carrés
- Changement de volume inférieur à 10, c'est le rapport du plus grand volume avoisinant l'élément étudié par le volume de celui-ci;
- Qualité supérieure à 0.3, critère prenant en compte les données ci-dessus pour en faire une moyenne.

Tous les maillages réalisés par la suite pour les différentes simulations suivent les règles précédemment énoncées afin d'assurer une convergence dans nos simulations en termes de taille d'élément.

3.2 Validation 1 – Configuration de Tan et al. (2009)

La validation du modèle numérique et de la méthode enthalpie-porosité notamment se fait en premier lieu en comparant les présents résultats numériques aux résultats expérimentaux publiés par Tan et al. (2009). Cela permet de s'assurer que le solveur est bien implémenté et que les paramètres comme le pas de temps, l'ordre des schémas et la constante A_{mush} sont bien calibrés. Tan et al. (2009) ont observé l'évolution de la fraction de liquide au cours du temps d'un MCP, le n-octadecane, dans une sphère où la température de surface est maintenue constante, y compris au niveau du tube supérieur (Fig. 3.2a). Ce MCP a notamment une température de fusion de 28.2°C et une chaleur latente de fusion de 243.5 kJ/kg. Les autres propriétés sont données dans Tan et al. (2009)

Pour cela, à l'aide du logiciel ANSYS, la même géométrie que celle du banc expérimental a été recréée en 2D puis maillée (Fig. 3.2b). Le logiciel prend en compte les transferts par conduction dans la paroi d'épaisseur 1.5 mm, car on impose une température constante de 40°C au niveau de la paroi extérieure. Ainsi le maillage est plus raffiné sur les pourtours de la sphère de diamètre 101.66 mm. Le maillage utilisé est quadrilatéral et se compose de 11 385 cellules. Les différents facteurs de relaxation utilisés pour la simulation correspondent à l'article de Tan et al. (2009) : pour la pression, la densité et les forces, les valeurs sont respectivement 0.1, 1 et 1. Pour les vitesses, la fraction de liquide et l'énergie, ces facteurs prennent les valeurs 0.7, 0.9 et 1, respectivement.

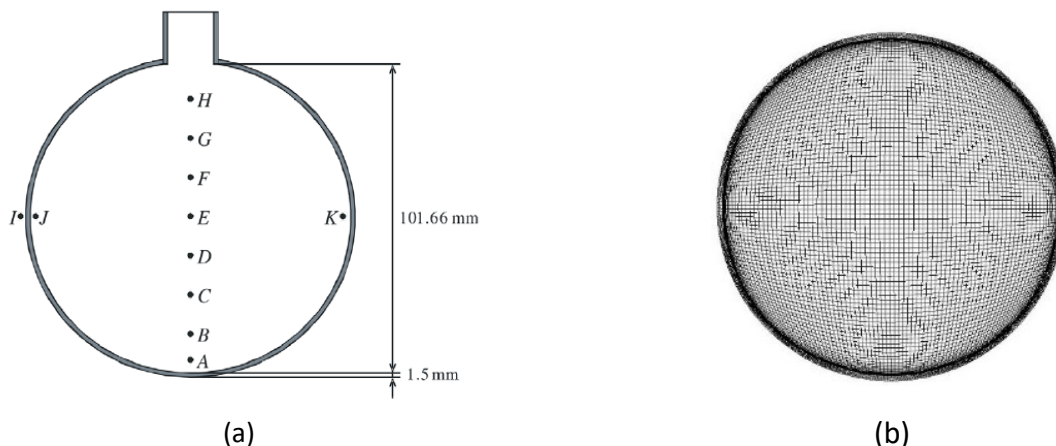


Figure 3.2 – (a) Géométrie du dispositif expérimental de Tan et al. (2009) à gauche et (b) maillage correspondant réalisé sous ANSYS ICEM

La Figure 3.3 montre l'évolution en 2D au cours du temps de la fraction de liquide au sein de la sphère à trois temps différents: 20, 60 et 100 minutes. On voit clairement que le processus de fusion est purement axisymétrique de l'extérieur vers l'intérieur de la sphère. Aussi on peut constater que la méthode enthalpie-porosité produit une interface relativement bien définie avec un peu de diffusion entre les états liquide et solide. Enfin le MCP change de phase rapidement à

l'extérieur mais bien plus lentement à l'intérieur de la sphère ce qui est dû à la faible conductivité thermique du n-octadecane, qui varie de 0.17 à 0.26 suivant sa température. Cela représente une conductivité environ trois fois plus faible que celle de l'eau.

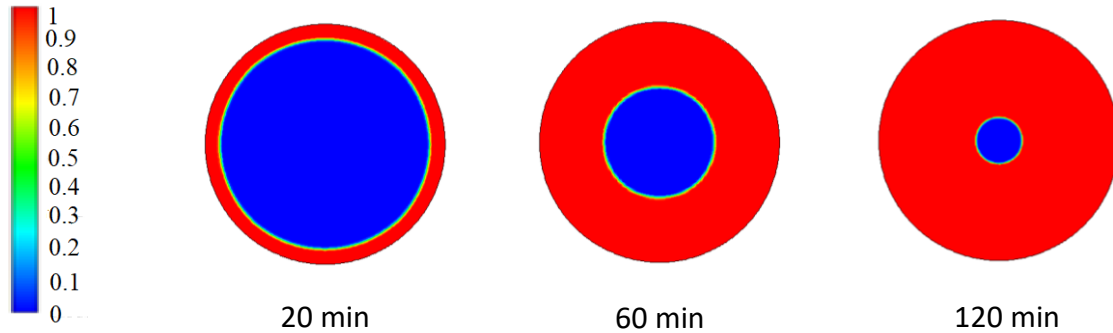


Figure 3.3 – Champ 2D de la fraction de liquide du n-octadecane au cours du temps obtenu par le présent modèle

Afin de calibrer le modèle en termes de pas de temps, de valeur de la constante de la zone pâteuse et de l'ordre des schémas, différents tests numériques ont été faits et les résultats comparés aux données expérimentales de Tan et al. (2009). Le % de fraction liquide dans tout le domaine de calcul a été ainsi monitoré en fonction du temps.

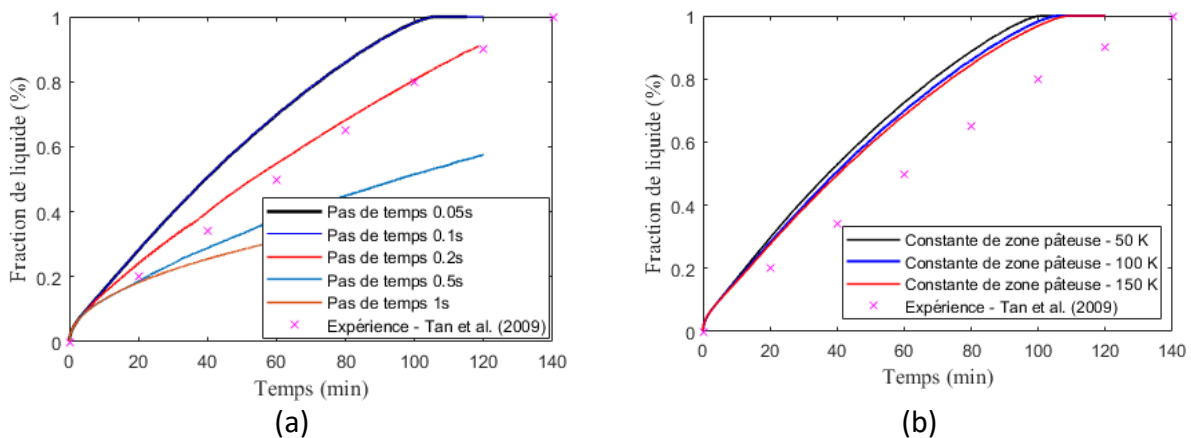


Figure 3.4 - Résultats des simulations réalisés pour la configuration de Tan et al. (2009) en fonction (a) du pas de temps et (b) de la constante de la zone pâteuse

La Figure 3.4a montre que les résultats bien que peu satisfaisants deviennent indépendants du pas de temps lorsque celui-ci est inférieur à 0.1 s. La simulation avec un pas de temps de 0.2 s est clairement la plus proche de la solution expérimentale mais n'est pas pour autant correcte. Dans la littérature, certains auteurs ne font pas systématiquement ce type d'étude et conservent le pas de temps qui offre les meilleures comparaisons avec les données expérimentales.

L'influence de la constante de la zone pâteuse A_{mush} est faible comme le montre la Figure 3.4b. Par la suite, on prendra $A_{mush}=10^5 \text{ kg}/(\text{s.m}^3)$, ce qui est dans la gamme de valeurs couramment utilisées par différents auteurs (Brent et al., 1988; Mousavi et al., 2019). De plus notre courbe tend à se rapprocher de la courbe expérimentale de Tan et al. (2009) mais un écart avec la solution expérimentale reste présent.

Pour pouvoir valider cette méthode, nous avons donc comparé notre courbe à celles des résultats numériques de l'article de Tan et al. (2009) ainsi qu'à ceux de Mousavi et al. (2019) qui ont tous utilisé également la méthode enthalpie-porosité. Cette figure confirme que la méthode enthalpie-porosité est parfaitement adaptée pour la simulation de MCP. On peut également observer que le présent modèle avec un pas de temps de 0.1 s fournit des résultats quasiment identiques à ceux de Tan et al. (2009), mais diffère de Mousavi et al. (2019) qui n'ont visiblement pas testé l'influence de la solution au pas de temps.

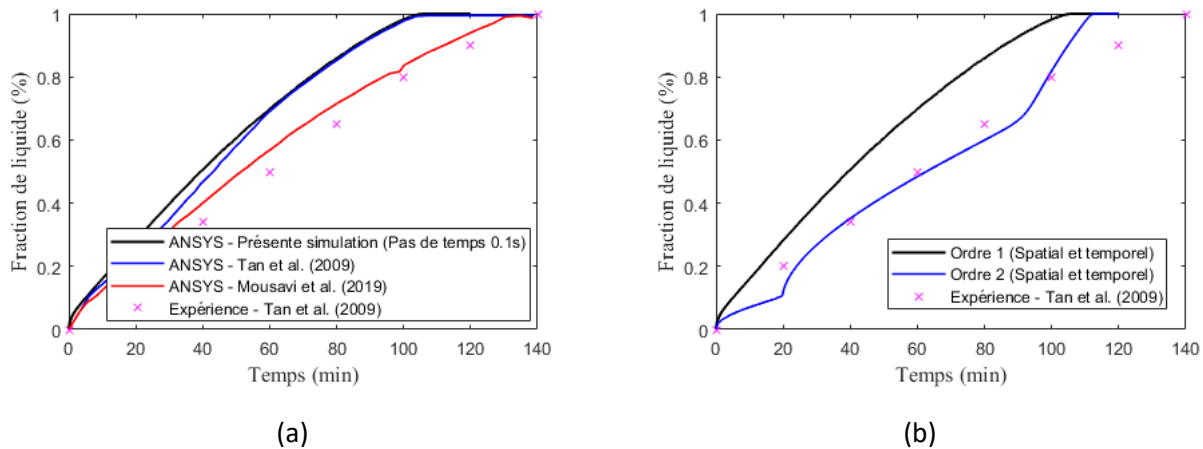


Figure 3.5 – (a) : Comparaison de la simulation réalisée avec les résultats numériques de Mousavi et al. (2019), de Tan et al. (2009) et les résultats expérimentaux de Tan et al. (2009); (b) Comparaison des simulations selon l'ordre de discrétisation spatial et temporel avec les résultats expérimentaux de Tan et al. (2009)

La Figure 3.5b montre qu'en augmentant l'ordre des schémas de discrétisation des équations, tant pour la discrétisation spatiale (loi de puissance) que celle temporelle (schéma implicite), de l'ordre 1 à l'ordre 2, de bien meilleurs résultats sont obtenus. En comparant les Figures 3.5a et 3.5b, le modèle avec un pas de temps de 0.1 s, $A_{mush}=10^5 \text{ kg}/(\text{s.m}^3)$, et des schémas spatiaux et temporels d'ordre 2 offre de meilleurs résultats en comparaison avec ceux de Tan et al. (2009) ou Mousavi et al. (2019).

3.3 Validation 2 – Configuration d'Ezan et al. (2011)

La deuxième validation consiste à vérifier si le modèle ainsi développé est capable de simuler le processus de fonte de la glace. Les résultats vont être comparés aux données expérimentales d'Ezan et al. (2011). La géométrie 3D (Fig. 3.6a) et le maillage (Fig. 3.6b) ont été réalisés sous ANSYS ICEM. Le maillage utilisé est structuré composé de quadrilatères pour un total de 3 millions de cellules. Les facteurs de relaxation utilisés pour la pression, la densité et les forces sont fixés respectivement à 0.1, 0.5 et 0.5. Ceux pour les vitesses, la fraction de liquide et l'énergie valent quant à eux 0.7, 0.9 et 0.5, respectivement. Un pas de temps de 1 s est utilisé et conduit à des résultats indépendants du pas de temps.

L'éthylène glycol s'écoule dans le tube intérieur à un débit de 2 L/min et avec une température d'entrée de 5°C. L'espace annulaire extérieur est rempli de glace à -1°C. Les parois extérieures sont supposées adiabatiques. La longueur du système vaut $L=400$ mm, le diamètre du tube intérieur vaut $D_{\text{tube}}=15$ mm, alors que le diamètre extérieur est égal à $D_{\text{shell}}=180$ mm (Fig. 3.6a).

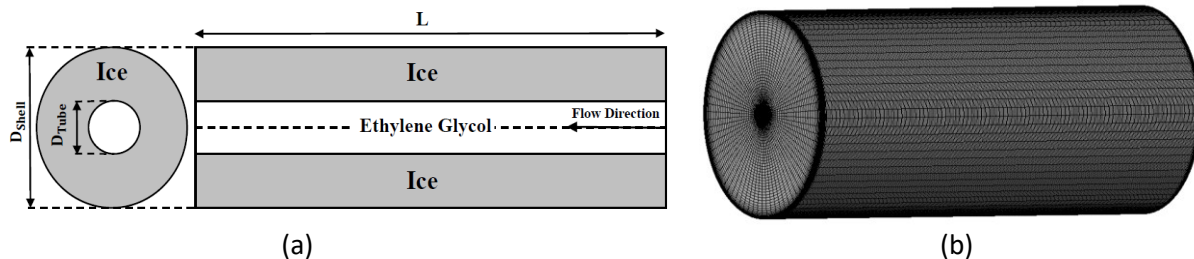


Figure 3.6 – (a) Géométrie étudiée expérimentalement par Ezan et al. (2011) et (b) maillage réalisé sous ANSYS ICEM

La Figure 3.7 présente des plans 2D de la température relevée à différents instants, respectivement après 200, 500 et 800 minutes. La température est ici un bon marqueur pour la fraction liquide. On peut nettement voir que seulement une petite partie de la glace a changé de phase autour du tube dans lequel circule l'éthylène glycol plus chaud. L'interface solide-liquide est ici plus diffuse. On peut voir que même sur des temps longs le processus de fusion de la glace est faible. Le changement de phase se concentre autour du tube et n'évolue quasiment plus entre 200 et 800 min. De plus, étant donné que l'éthylène glycol rentre par la droite, on peut apercevoir légèrement qu'il y a plus de MCP ayant changé de phase à l'entrée qu'à la sortie, ce qui était attendu car c'est à cet endroit que la différence de température entre les deux matériaux est la plus grande.

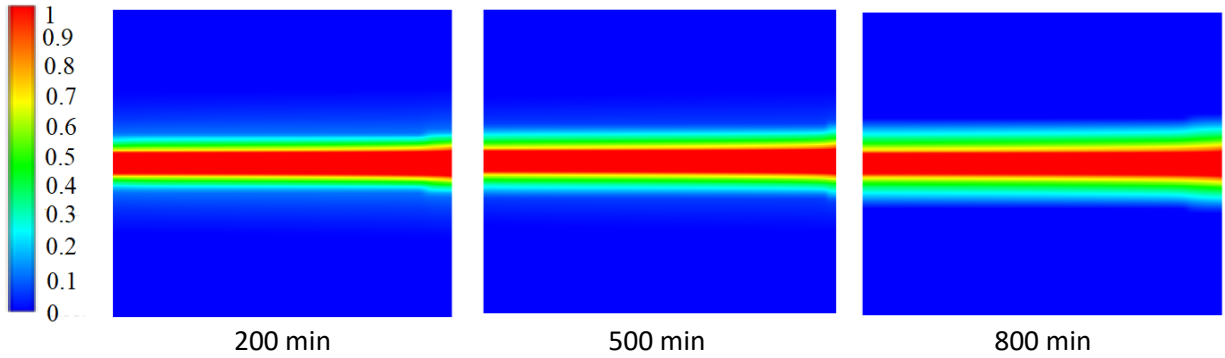


Figure 3.7 – Évolution temporelle de la température pour la configuration d'Ezan et al. (2011)

Afin de valider quantitativement les performances du modèle avec les données expérimentales d'Ezan et al. (2011), l'énergie totale rejetée lors de la fonte de la glace a été calculée comme suit:

$$E(t) = E_{sensible}(t) + E_{latente}(t) \quad (3.8)$$

avec:

$$\begin{cases} E_{sensible}(t) = \begin{cases} C_{eau} \cdot (T_{fusion} - T_{ini}) \cdot \rho_{eau} \cdot V \cdot \beta(t) \\ C_{glace} \cdot (T_{finale} - T_{fusion}) \cdot \rho_{glace} \cdot V \cdot (1 - \beta(t)) \end{cases} \\ E_{latent}(t) = \rho_{glace} \cdot V \cdot L_f \cdot \beta(t) \end{cases} \quad (3.9)$$

où $V = 0.1 \text{ m}^3$ est le volume du système, $\beta(t)$ la fraction de liquide en fonction du temps, $L_f = 334 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$ l'enthalpie de fusion de la glace, $C_{eau} = 4.180 \text{ kJ} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}$, $C_{glace} = 2.217 \text{ kJ} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}$, $\rho_{glace} = 917 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $\rho_{eau} = 999 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Sur la Figure 3.8, on peut observer que le début de la simulation correspond bien aux résultats expérimentaux. L'évolution temporelle de l'énergie totale rejetée lors de la fonte de la glace est bien la même entre les deux approches même si un écart plus important est à noter aux temps longs. Le présent modèle donne sensiblement les mêmes résultats que ceux de Mousavi et al. (2019) qui ont utilisé la même approche mais avec des paramètres numériques légèrement différents.

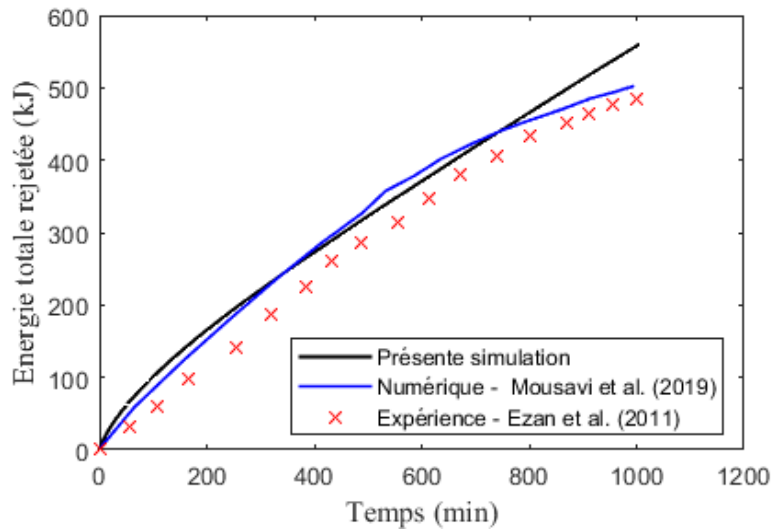


Figure 3.8 – Évolution temporelle de l'énergie totale rejetée lors de la fonte de la glace. Comparaison entre le présent modèle, les résultats numériques de Mousavi et al. (2019) et les données expérimentales d'Ezan et al. (2011)

3.4 Validation 3 – Expériences de Righetti et al. (2019)

La troisième simulation consiste à comparer le présent modèle avec les résultats expérimentaux de Righetti et al. (2019) dont l'expérience se rapproche du banc expérimental présenté au Chapitre 4 mais avec des matériaux à changement de phase à basse température, le RT40. La configuration expérimentale est décrite à la Figure 3.9.

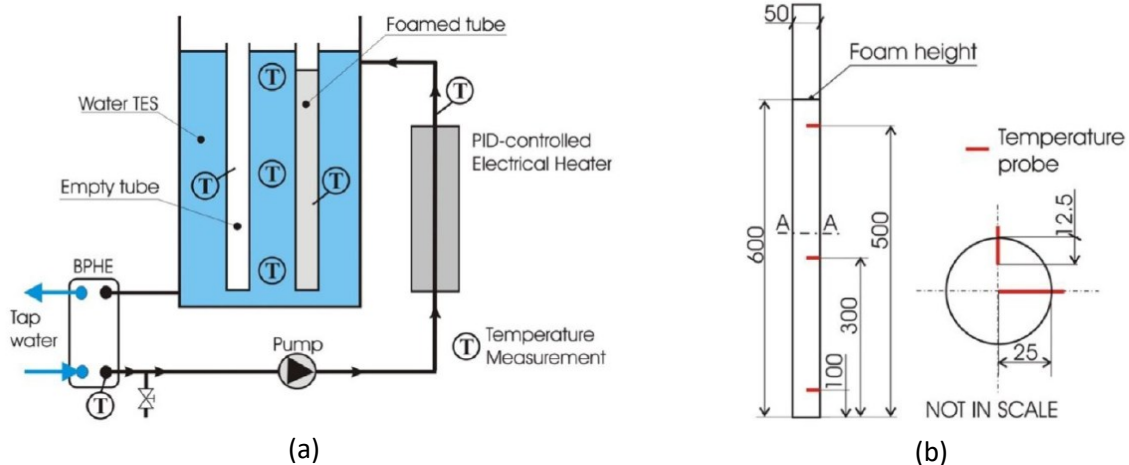


Figure 3.9 – (a) Système TES avec le RT40 comme MCP considéré par Righetti et al. (2019); (b) position des thermocouples. Les dimensions sont données en mm

Cette expérience consiste aussi à comparer deux tubes, de 4.86 cm de diamètre et de 80 cm de hauteur, remplis de matériaux à changement de phase mais dans l'un des tubes est ajoutée une

mousse métallique pour améliorer la conduction thermique du matériau. Les tubes sont remplis de RT40 sur une hauteur de 60 cm et de l'air est présent sur les 20 cm du haut restants. Les propriétés du RT40 prises en compte pour la simulation sont données dans le Tableau 3.1. Un bain thermostaté permet de contrôler la température de la cuve contenant les tubes. Elle sera fixée ici à 50°C. Ils ont également effectué des simulations à l'aide du logiciel TRNSYS qui est un logiciel de simulation principalement destiné aux domaines des énergies renouvelables et du bâtiment. Leur approche numérique est nodale (1D) et comprend seulement 30 nœuds de calcul dans la direction verticale.

Tableau 3.1 - Caractéristiques du RT40

Temp. de changement de phase	Densité (kg. m^{-3})		Chaleur latente à 40°C	Chaleur spécifique	Chaleur spécifique	Conductivité thermique	Dilatation thermique
	solide à 15°C	liquide à 80°C		solide à 15°C	liquide à 80°C		
38-43°C	880	760	165 kJ. kg^{-1}	3 $\text{kJ. kg}^{-1}. \text{K}^{-1}$	2.3 $\text{kJ. kg}^{-1}. \text{K}^{-1}$	0.21 $\text{W. m}^{-1}. \text{K}^{-1}$	12.5%

Afin de pouvoir comparer notre simulation numérique à leurs résultats, seulement le tube rempli de matériau à changement de phase sans la mousse métallique a été réalisé sous ICEM. Le maillage est structuré, composé de quadrilatères pour un total de 6 millions de cellules de calcul en 3D (Figure 3.10). Les résultats étant 2D axisymétrique, seulement une portion de la géométrie a finalement été simulée. Un pas de temps de 0.1 s est utilisé et conduit à des résultats indépendants du pas de temps. Les facteurs de relaxation utilisés pour la pression, la densité et les forces sont respectivement 0.1, 0.5 et 0.5 tandis que ceux pour les moments, la fraction de liquide et l'énergie sont 0.7, 0.9 et 0.5, respectivement.

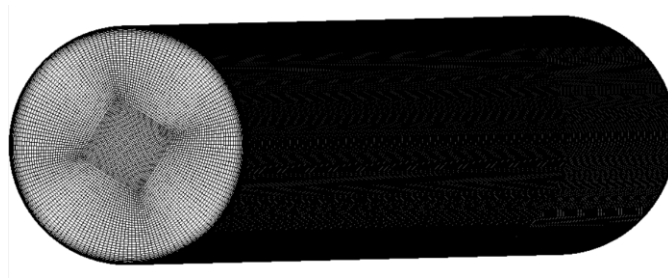


Figure 3.10 - Maillage structuré réalisé pour la validation 3 correspondant à l'expérience de Righetti et al. (2019)

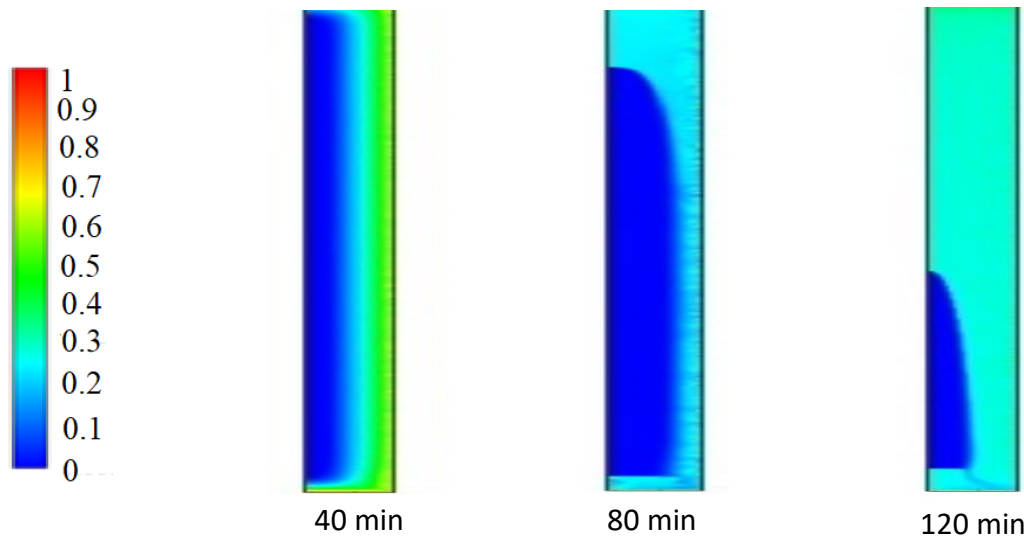


Figure 3.11 – Évolution temporelle de la fraction de liquide du RT40 dans un plan 2D. L'axe de symétrie est à gauche de chaque sous-figure et la paroi extérieure du tube à droite

La Figure 3.11 montre des plans 2D de la fraction volumique de liquide du RT40 pour trois instants, 40, 80 et 120 min. Au temps courts (40 min), le changement de phase est essentiellement dans la direction radiale, de l'extérieur vers l'intérieur du tube et de faibles effets de bout sont à noter en haut et en bas. À partir de 80 min, les effets de la gravité se font sentir et le MCP fond principalement en haut du tube.

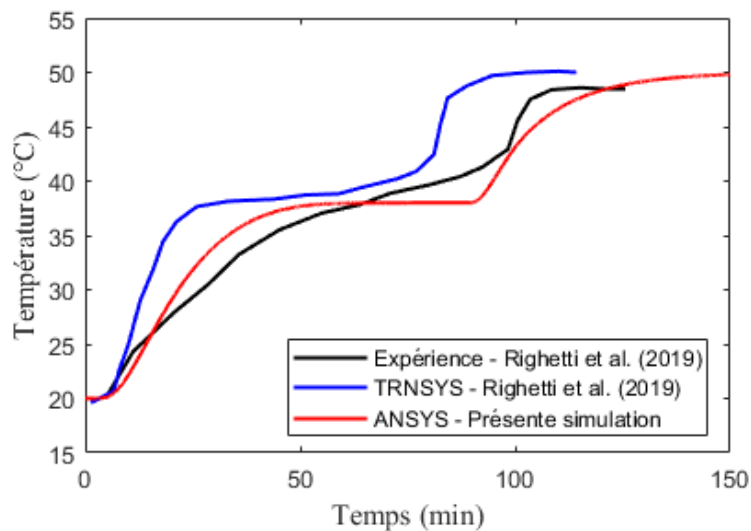


Figure 3.12 – Évolution temporelle de la température du MCP au centre du système (voir Fig. 3.9b). Comparaison entre le présent modèle et les résultats numériques et expérimentaux de Righetti et al. (2019)

La Figure 3.12 présente l'évolution temporelle de la température mesurée au centre du tube (voir Fig. 3.9b). Le présent modèle améliore significativement les prédictions du modèle TRNSYS de

Righetti et al. (2019) ce qui peut être attribué à la fois au maillage grossier et aux équations simplifiées sous TRNSYS. Par rapport aux expériences, le présent modèle prédit un palier de changement de phase plus marqué que dans les expériences, qui mesurent une température qui continue à augmenter même lors du passage solide-liquide. Cela peut s'expliquer essentiellement par deux choses : (1) une dégradation prématurée du MCP dans les expériences; (2) des températures de solidus et liquidus différentes entre les expériences et les simulations. La température finale obtenue est de 50°C dans la simulation puisque les disques en haut et bas du tube sont considérés comme adiabatiques. Dans l'expérience, des pertes peuvent être observées, ce qui conduit à une température finale d'environ 48.5°C.

En conclusion, le modèle numérique développé sous ANSYS Fluent et basé sur la méthode enthalpie-porosité a démontré sa capacité à reproduire le changement de phase solide-liquide pour trois MCPs ayant des températures de fusion très différentes et ce dans des géométries sphériques ou cylindriques. Une fois les paramètres correctement calibrés, il a également fourni des résultats plus précis que ceux issus d'autres modèles disponibles dans la littérature. La dernière configuration de Righetti et al. (2019) étant proche de celle qui sera discutée au Chapitre 4, on peut utiliser le présent modèle avec confiance.

CHAPITRE 4

Approche expérimentale

Ce chapitre est consacré au nouveau banc d'essais développé au laboratoire LMFTEUS de l'Université de Sherbrooke, à son instrumentation par des sondes de température et au protocole expérimental. Dans une dernière partie, les principales techniques de mesures des propriétés thermiques des MCP sont présentées en détails.

4.1 Banc d'essais

Afin de répondre aux objectifs cités dans le chapitre 1, un banc d'essais a été réalisé au LMFTEUS de l'Université de Sherbrooke. Un schéma du dispositif expérimental proposé est présenté sur la Figure 4.1. Il est proche de celui considéré par Righetti et al. (2019) et présenté à la Figure 3.9.

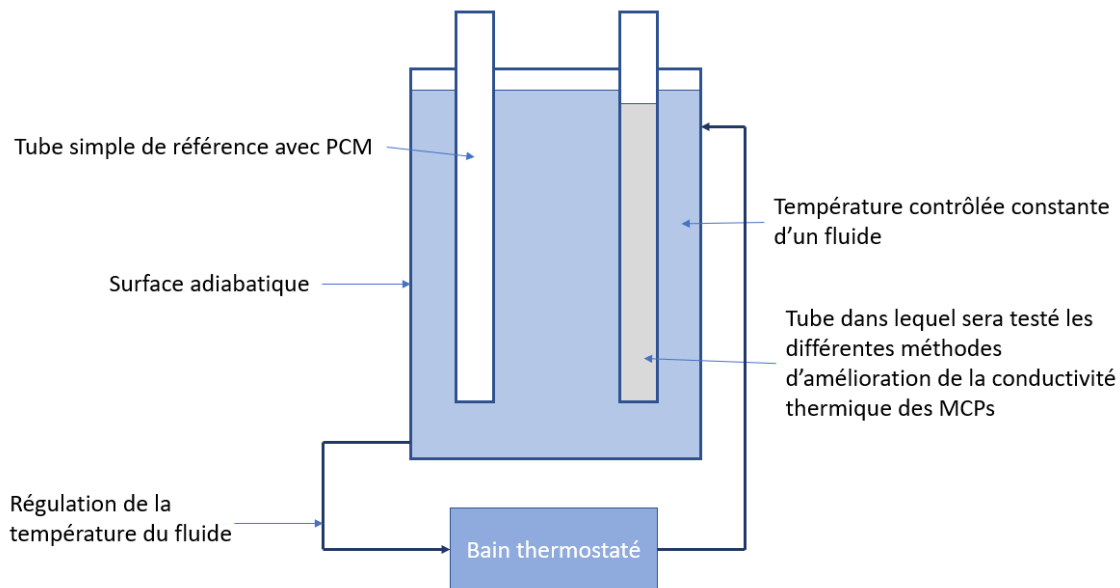


Figure 4.1 – Schéma de l'expérience proposée

Ce schéma d'expérience sera réalisé dans des conditions proches de celles rencontrées dans le CAES. Les deux tubes seront placés dans une cuve contenant un fluide chauffé à la température adéquate pour le changement de phase du MCP que nous allons utiliser, et dans la bonne gamme de température, c'est-à-dire entre 100 et 200°C. Des capteurs placés le long des tubes permettront d'observer l'évolution du changement de phase du MCP en question et de pouvoir comparer les deux résultats dans les mêmes conditions. Le changement de volume du MCP est

pris en compte ici car le tube n'est pas rempli entièrement. Les tubes ne sont pas immergés afin d'avoir une mise en position stable et répétable. L'intérêt de ce schéma est qu'il est simple à mettre en place à l'université de Sherbrooke et nous pourrions même comparer deux MCPs pour des conditions expérimentales identiques.

La cuve fait 422 mm de haut et sa section de base est carrée de côté 310 mm. Chaque tube fait 351.5 mm de long et a un diamètre de 53 mm. L'épaisseur des parois est de 1.5 mm. La cuve et les tubes sont en acier inoxydable de type 304. Toutes les dimensions de la cuve et des tubes sont données sur la Figure 4.2.

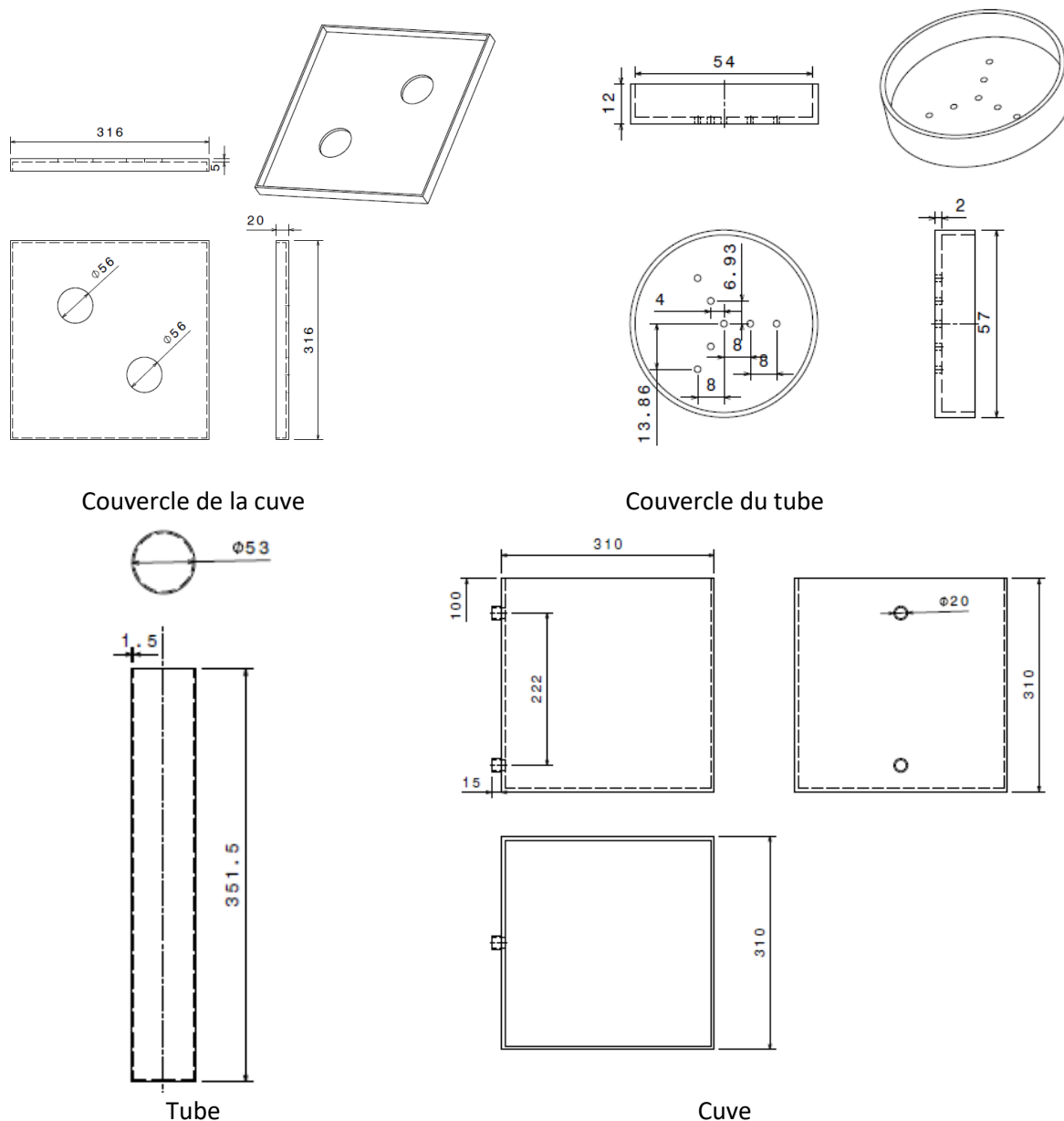


Figure 4.2 – CAD des différents éléments du dispositif expérimental avec les principales dimensions données en mm

Suite aux premiers essais, le couvercle du tube a été soudé avec la cuve et des joints d'étanchéité ont été ajoutés au niveau de la jonction des tubes avec la cuve pour que celle-ci soit étanche quand les tubes sont en place tout en laissant la possibilité d'enlever les tubes pour les différentes manipulations. La Figure 4.3 donne le CAD final ainsi qu'une photo de la cuve avec les tubes en place.

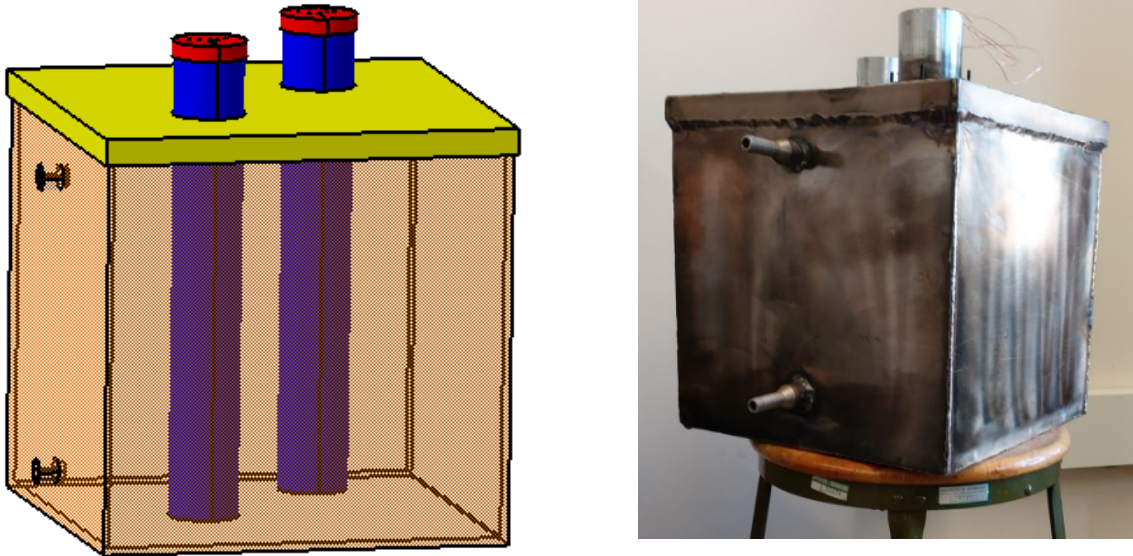


Figure 4.3 – Modèle numérique et conception réalisé du banc d'essai

La cuve est reliée au bain thermostaté via des tubes souples en acier inoxydable qui permettent à l'huile silicone de circuler via les deux tubes situés au centre de la cuve à 100 mm du haut et du bas de la cuve respectivement (Fig. 4.3).

Le bain thermostaté à recirculation (Thermo Scientific™ A40) a une capacité de refroidissement de 800 W. Il permet de contrôler la température de l'huile silicone et de la faire circuler dans le système sans pompe additionnelle. La température du bain peut être réglée entre -40° et $+200^{\circ}\text{C}$ avec une stabilité de 0.02°C . Le réservoir contient 12 litres et la pompe interne permet d'assurer un débit allant jusqu'à 17 L / min.

Le fluide caloporteur présent dans la cuve et le bain thermostaté est une huile de silicone PDMS pure, le PSF-50cst (Clearco Product). Sa viscosité dynamique à 25°C est de 50 cSt. Elle peut être utilisée sur une large gamme de température, de -40°C à 230°C .

Ensuite, le banc d'essai a été recouvert de laine de verre (McMaster-Carr, réf. 9356K11), de résistance thermique $R=3.8 \text{ m}^2.\text{K}/\text{W}$, d'épaisseur 2.54 cm et capable d'opérer entre -18 et 538°C . Cet ajout permet de réduire les pertes d'énergie de l'huile vers l'environnement extérieur.

Une fois le tout en place, 680 g de MCP sont placés à l'intérieur de l'un des tubes. La Figure 4.4 présente le montage expérimental final.



Figure 4.4 – Banc d’essai branché au bain thermostaté et recouvert de laine de verre

L’objectif des différentes expériences est d’observer le temps que met le MCP pour complètement changer de phase. Un suivi de la température en différents points du tube rempli de MCP doit être effectué.

4.2 Mesures de température

Pour les mesures de température, 15 thermocouples de type K sont utilisés:

- 5 thermocouples de surface (Omega, Ref. SA3-K-72-SRTC) auto-adhésifs, permettant des mesures de -17 à $+260^{\circ}\text{C}$. Leurs principaux avantages sont la longueur du fil (1 m) et la faible taille de l’élément sensible (0.5 mm) qui ne perturbera que peu les transferts.
- 10 sondes thermocouples, 6 de longueur 30 cm (Omega, Ref. SCAXL-032U-12) et 4 de longueur 45 cm (Omega, Ref. SCAXL-032U-18). Le diamètre de l’élément sensible est inférieur à 1 mm.

Ces thermocouples ont une bonne répétabilité, une gamme de température adaptée et une précision à 0.05 K. La Figure 4.5 montre une photo des différents thermocouples. Ceux-ci sont connectés à des enregistreurs de données 4-canaux (Extech, SDL200) permettant d’enregistrer les températures toutes les secondes au format Excel sur une carte SD.

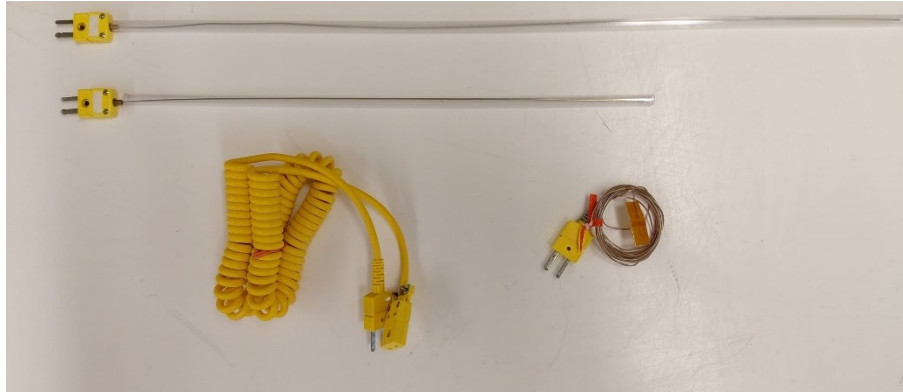


Figure 4.5 – Thermocouples axiaux (haut), câbles (gauche) et thermocouples de surface (droite)

La Figure 4.6 donne les positions des différents capteurs de température. Le nombre de thermocouples axiaux de type sonde (10 dans notre cas) est suffisamment pour pouvoir vérifier l'axisymétrie du problème, balayer différents rayons afin de suivre le front de fusion du MCP et différentes hauteurs afin de quantifier l'effet de la gravité. Les thermocouples de surface sont positionnés sur la surface externe des tubes (côté cuve), 3 à une position tangentielle fixe mais aux trois hauteurs données sur la Figure 4.6 (gauche) et 2 à la hauteur médiane mais pour les 2 autres positions tangentielles.

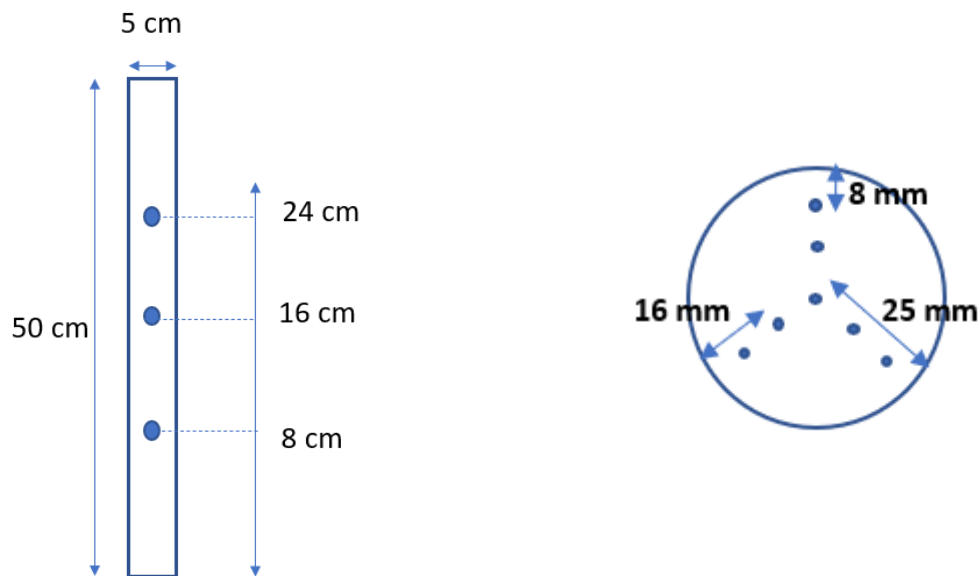


Figure 4.6 – Dimensionnement de la structure de l'expérience et positionnement des capteurs

4.3 Protocole expérimental

Le flux de chaleur imposé par le bain thermostaté doit être ajusté afin d'assurer une température constante sur la paroi des tubes. Lors de cette partie du protocole, plusieurs essais sont réalisés sans l'utilisation du matériau à changement de phase en ne récupérant que la température des parois à l'aide des thermocouples de surface. Une fois que les températures mesurées par les thermocouples ne varient plus en fonction du temps, le débit est fixé pour la suite des expérimentations.

La Figure 4.7 représente les relevés de température lors d'un cycle de charge à vide sans MCP au niveau de la paroi du milieu du tube, soit à 16 cm du fond du tube, pour trois angles différents. On peut clairement noter que l'écart entre les courbes est très faible nous permettant de dire que notre expérience a bien une symétrie axiale.

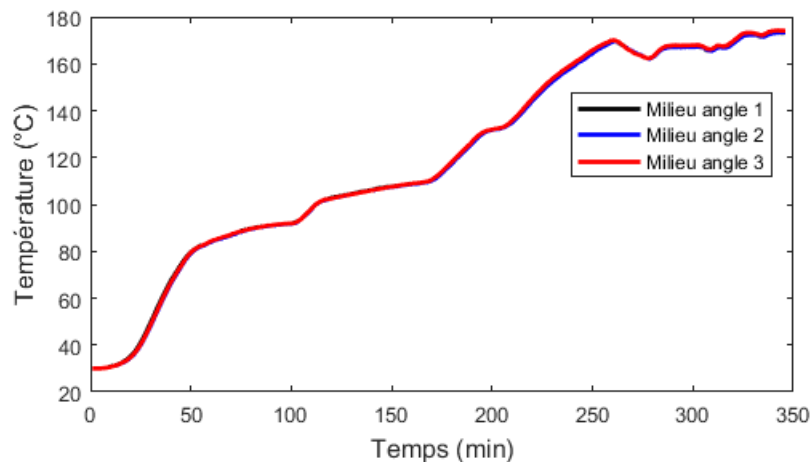


Figure 4.7 – Évolution temporelle de la température pariétale à mi-hauteur du tube pour trois angles différents. Le tube ne contient pas de MCP.

Seulement un tube sera rempli avec le MCP choisi, ici le D-mannitol afin d'observer sa dégradation et vérifier la corrélation avec le modèle numérique. Le D-mannitol a une température de changement de phase à 165°C, donc le protocole souhaité serait le suivant :

- Monter le MCP à 160°C
- Monter le MCP à 170°C et vérifier que tout a changé de phase
- Descendre le MCP à 160°C et vérifier que tout a changé de phase
- Laisser refroidir à température ambiante

Le bain thermostaté a été programmé en fonction de ces objectifs afin qu'il réalise un cycle de charge/décharge du matériau à changement de phase. Après plusieurs essais, la consigne suivante a été imposée au bain afin d'atteindre rapidement la température de changement de phase:

- Monter la température du bain à 190 °C
- Stabiliser la température pendant 1h45
- Descendre la température du bain à 150 °C
- Stabiliser la température pendant 1h15

La Figure 4.8 montre l'évolution temporelle de la température en un point de la paroi extérieure du tube (côté huile). La consigne imposée au bain thermostaté permet donc bien de réaliser le cycle de charge/décharge souhaité pour le MCP.

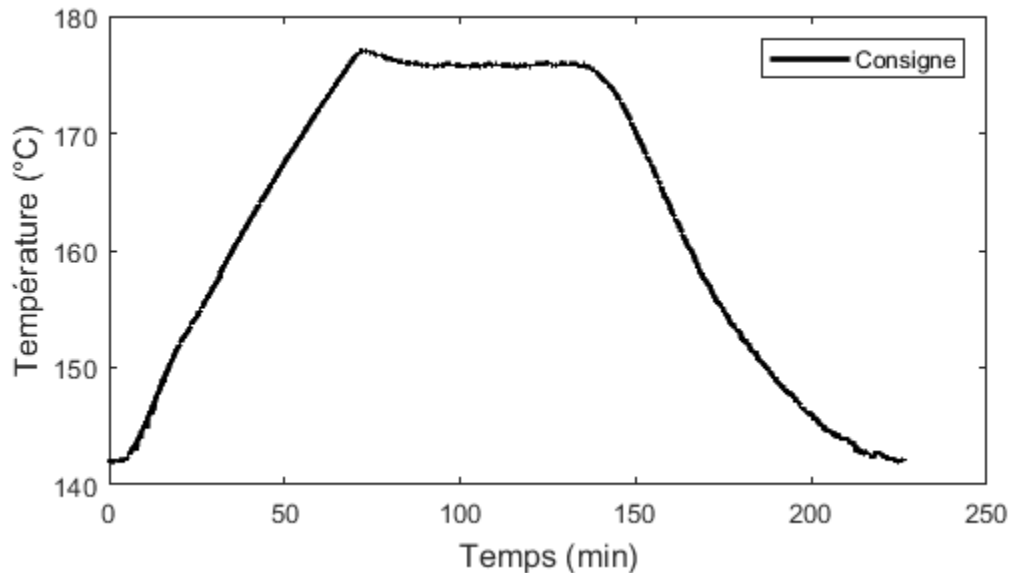


Figure 4.8 – Consigne du bain thermostaté perçue par la paroi du tube

4.4 Caractérisations des propriétés du MCP

La caractérisation du MCP sera faite à l'aide de deux appareils de mesures : la DSC (Differential Scanning Calorimetry) qui permet de mesurer la capacité thermique (ou chaleur spécifique des matériaux) et le LFA (Laser Flash Analyser) qui est généralement utilisé pour la mesure de la diffusivité thermique. Comme nous le verrons par la suite, la mesure par LFA servira essentiellement à déduire la conductivité thermique du matériau.

- **La capacité thermique**

La mesure de la capacité thermique c_p (en J/(kg.K)) est réalisée à l'aide de la méthode d'analyse calorimétrique différentielle (DSC). Dans cette technique, le MCP est placé dans un petit porte échantillon (« pan »). L'échantillon ainsi qu'un deuxième récipient de référence sont alors maintenus à la même température pendant l'expérience, que ce soit en chauffe ou en refroidissement (Fig. 4.9). L'équipement est composé de deux canaux où est mesuré le flux de

chaleur d'un canal à l'autre permettant ainsi de déterminer la capacité thermique qui en est directement proportionnelle. Trois mesures sont réalisées sous une variation de température et une certaine vitesse de chauffe.

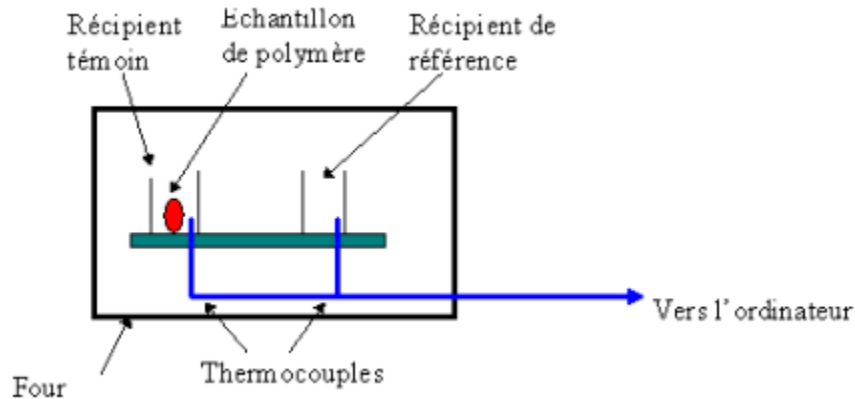


Figure 4.9 – Schéma de principe de la mesure par calorimétrie à balayage différentiel

La première mesure permet de déterminer le niveau zéro de l'instrument : deux cellules vides sont placées dans les deux canaux, la différence de tension est alors mesurée.

La deuxième mesure, un des canaux contient une cellule vide tandis que l'autre contient un échantillon de référence (le saphir par exemple). La comparaison avec l'échantillon vide permet de déterminer la capacité thermique du matériau. Cette mesure permet de connaître la correction à apporter lors de la troisième mesure avec la MCP à l'aide d'une référence bien documentée.

La troisième mesure consiste donc à refaire la deuxième mais à remplacer l'échantillon de référence par l'échantillon de MCP, puis d'apporter la correction nécessaire déduite de la deuxième mesure. On obtient alors la capacité thermique du matériau à changement de phase.

L'équation régissant alors la mesure est la suivante :

$$C_p = \frac{q}{t} \times \left(\frac{\Delta T}{t} \right)^{-1} \quad (4.1)$$

où $\frac{q}{t}$ représente le flux de chaleur total mesuré par la DSC et $\frac{\Delta T}{t}$ représente le taux de chauffe utilisé lors de la mesure.

Les mesures par DSC présentées au Chapitre 5 ont été réalisées à la fois :

- ✓ à la Plateforme de recherche et d'analyse des matériaux (PRAM) de la faculté de génie de l'Université de Sherbrooke. Il s'agit du modèle DSC 404 F3 de la compagnie Netzsch. Les conditions étaient les suivantes : le nitrogène comme gaz inerte, le saphir comme référence, une masse d'échantillon de 18 mg, une vitesse de chauffe de 10 °C/min et des

températures de 25 à 250°C. Ces mesures ont permis d'obtenir la chaleur spécifique du MCP.

- ✓ au LMFTEUS de l'Université de Sherbrooke pour la mesure du point de fusion et de la chaleur latente de fusion du MCP avec le modèle Q20P de TA Instruments (Fig. 4.10). Cette DSC permet des mesures sur une large plage de température (20 à 550°C) avec une précision sur le contrôle de la température de $\pm 0.05^\circ\text{C}$ et une reproductibilité des mesures de chaleur spécifique de $\pm 1\%$. Les conditions expérimentales étaient les suivantes : pas de gaz inerte, l'indium comme échantillon de référence, une masse d'échantillon de 5 mg, une vitesse de chauffe de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ et des températures de 110 à 180°C.



Figure 4.10 – DSC pressurisée, modèle Q20P de TA Instruments

- **La conductivité thermique**

La mesure de la conductivité thermique est réalisée à l'aide d'un diffusimètre (Netzsch, LFA 457 Microflash) basé sur la méthode Laser Flash et disponible au PRAM. Il permet des mesures sur une large plage de température (20 à 1100°C) dans une atmosphère inerte ou à l'air ambiant. Le taux de chauffe ou de refroidissement peut varier de 0.01 à 50 K/min. Ce diffusimètre peut mesurer des diffusivités thermiques et des conductivités thermiques dans les gammes 0.01 à 1000 mm²/s et 0.1 à 2000 W/(m.K). Le porte-échantillon pour le MCP est ici un disque de 12.7 mm de diamètre et l'épaisseur de l'échantillon est de 1.5 mm. Le nitrogène est utilisé comme gaz inerte.

Le principe de cette méthode est schématisé sur la Figure 4.11. La méthode LFA permet de mesurer en premier lieu la diffusivité thermique, $a(T)$, d'un matériau. L'échantillon est inséré dans un porte-échantillon entre deux disques métalliques. Un faisceau laser, contenant une impulsion à haute énergie et de courte durée, est utilisé comme source de chaleur qui est alors absorbée par l'échantillon en question. Ce faisceau est absorbé par la surface inférieure du métal dur, augmentant rapidement sa température, puis l'échantillon absorbe la chaleur du métal et la redistribue à la surface supérieure. La Figure 4.12 présente une mesure typique par LFA,

représentant l'augmentation de température de l'échantillon en fonction du temps. Connaissant d l'épaisseur de l'échantillon (en m), la diffusivité thermique $a(T)$ est donnée alors en mesurant le demi-temps $t_{1/2}$ pour atteindre un régime stationnaire.

La conductivité thermique $\lambda(T)$ est alors déduite de la mesure de conductivité thermique $a(T)$ par LFA, de la chaleur spécifique $c_p(T)$ par DSC et d'une mesure simple de masse volumique ρ (kg/m³). Elle est ainsi donnée par:

$$\lambda(T) = a(T) \times c_p(T) \times \rho(T) \quad (4.2)$$

Il est à noter que la chaleur spécifique c_p peut aussi être obtenue par LFA puisqu'elle est proportionnelle au ΔT_{max} mesuré au niveau de l'échantillon en régime stationnaire (Fig. 4.12).

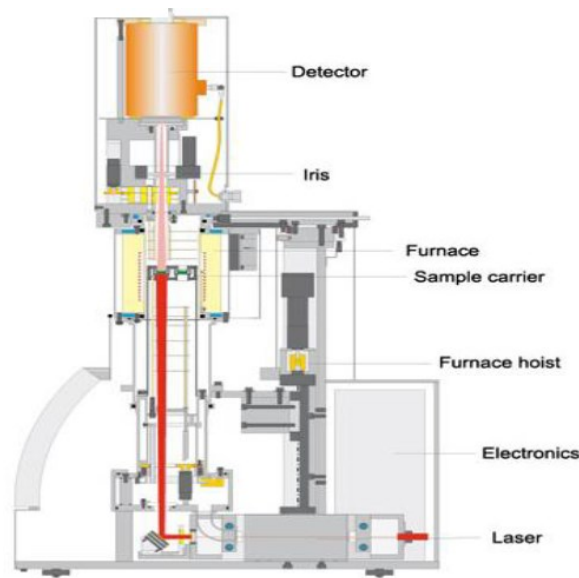


Figure 4.11 – Schéma en coupe du diffusimètre LFA 457 Microflash (documentation Netzsch)

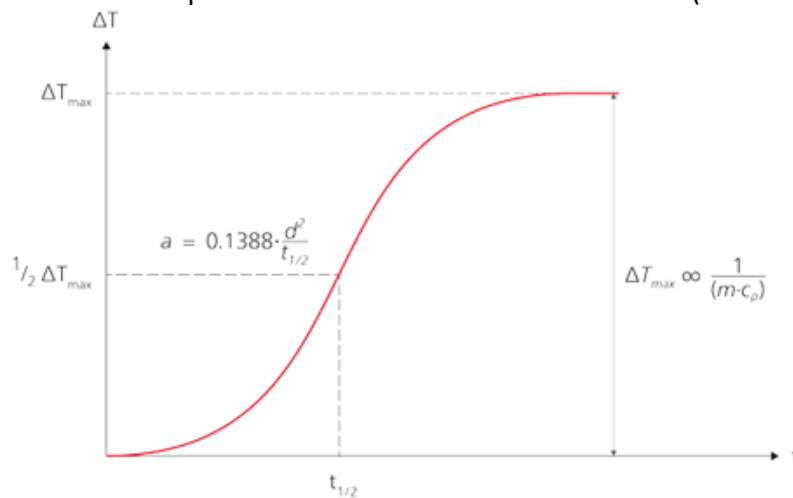


Figure 4.12 – Courbe typique récupérée par la méthode LFA (documentation Netzsch)

CHAPITRE 5

Résultats et discussion

Dans ce chapitre, les résultats expérimentaux sur les propriétés thermiques du MCP sélectionné et sur ses performances dans le nouveau banc d'essais sont présentés. L'influence du nombre de cycles de charge/décharge sur la dégradation de ses propriétés et de ses performances est quantifiée. Les résultats expérimentaux sont ensuite comparés aux simulations numériques. Le chapitre se clôture par de nouvelles simulations pour le même MCP mais avec ajout de nanoparticules afin d'augmenter sa conductivité thermique.

5.1 Approche expérimentale

5.1.1 Choix du matériau à changement de phase et propriétés

Le choix du matériau à changement de phase s'est porté sur le D-mannitol plutôt que l'érythritol pour plusieurs raisons. D'une part, l'érythritol coûte 20 fois plus cher que le D-mannitol. D'autre part, la température de désintégration du D-mannitol est aux alentours de 280°C soit 115°C au-dessus de sa température de fusion contrairement à l'érythritol qui a une température de désintégration qui est seulement supérieure à sa température de fusion de 65°C. Le D-mannitol a été acheté chez ThermoFisher SCIENTIFIC. Ce fournisseur donne une température de changement de phase du D-mannitol de 165°C et une chaleur latente de 340 kJ/kg, le reste des données comme la conductivité thermique n'étant pas mentionnée dans les fiches techniques.

Dans un premier temps, certaines propriétés du D-mannitol ont été mesurées à l'aide de la DSC et du LFA. La mesure DSC permet d'obtenir la capacité thermique C_p , le point de fusion et la chaleur latente L_f , alors que la mesure LFA permet d'obtenir la conductivité thermique k . Tous ces paramètres sont importants comme données d'entrée aux simulations numériques.

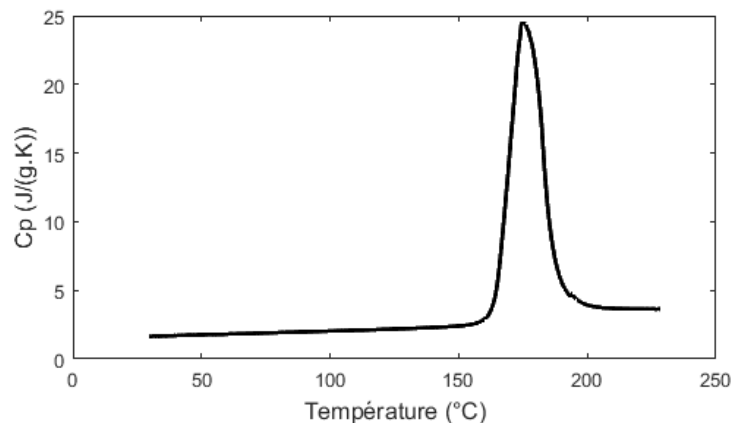


Figure 5.1 – Mesure du C_p du D-mannitol réalisée par DSC

Une première mesure à la DSC a été réalisée comme le montre la Figure 5.1 pour déterminer la capacité thermique du D-mannitol en phase solide et en phase liquide. Il est important de ne pas prendre en compte les données comprises entre 160 et 190°C correspondant au pic. Cette partie de la courbe correspond au changement de phase. Avant d'implémenter ces données pour la simulation numérique, on a donc suivi une loi affine entre la fin du premier palier et le début du second afin d'éviter une discontinuité dans la courbe. La chaleur spécifique C_p (J/kg/K) du D-mannitol entre 30 et 230°C peut être approximée par la loi quadratique suivante :

$$C_p(T) = 0.0517(T - 129.2)^2 + 10.293(T - 129.2) + 2254 \quad (5.1)$$

avec T la température en °C.

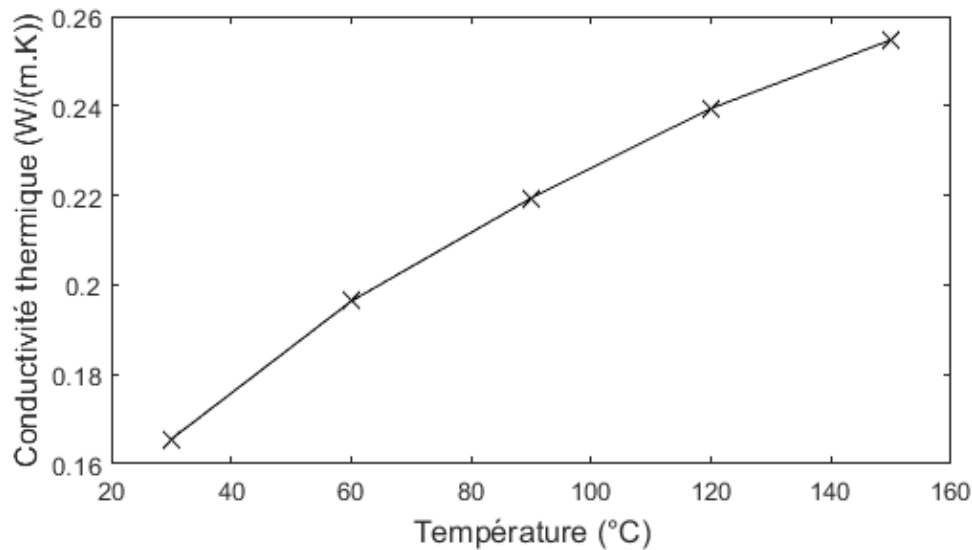


Figure 5.2 – Conductivité thermique mesurée par LFA

Ensuite une mesure LFA a été réalisée afin d'obtenir la diffusivité thermique du D-mannitol. La Figure 5.2 donne ainsi la conductivité thermique en fonction de la température. Les valeurs sont déduites des mesures de diffusivité thermique par la LFA et comme expliqué au Chapitre 3, connaissant les valeurs de C_p et de la masse volumique de notre matériau, on en déduit sa conductivité thermique $\lambda(T)$ en W/(m.K) entre 30 et 150°C:

$$\lambda(T) = -2.667 \times 10^{-6}(T - 90)^2 + 7.379 \times 10^{-4}(T - 90) + 0.22 \quad (5.2)$$

avec T la température en °C. Il est à noter que la LFA du PRAM ne permet pas des mesures en phase liquide au-delà de 150°C.

Pour finir une nouvelle mesure avec la DSC fut réalisée pour déterminer la chaleur latente de fusion L_f du D-mannitol et s'assurer que le point de fusion est bien à 165°C. La Figure 5.3 a été obtenue à l'aide du logiciel Universal Analysis de TA Instruments qui permet de lire la chaleur latente de fusion directement sur la courbe, tout en donnant le point de fusion du matériau testé. On peut observer qu'il y a une légère différence entre l'échantillon en contact avec l'air ($L_f=270.2$

J/g, point de fusion à 163.36°C) et celui fermé (278.4 J/g, 164.87°C). Dans le cas présent, l'expérience se fera en contact avec l'air, donc ce sont les données de la Figure 5.3a qui seront implémentées dans la simulation numérique.

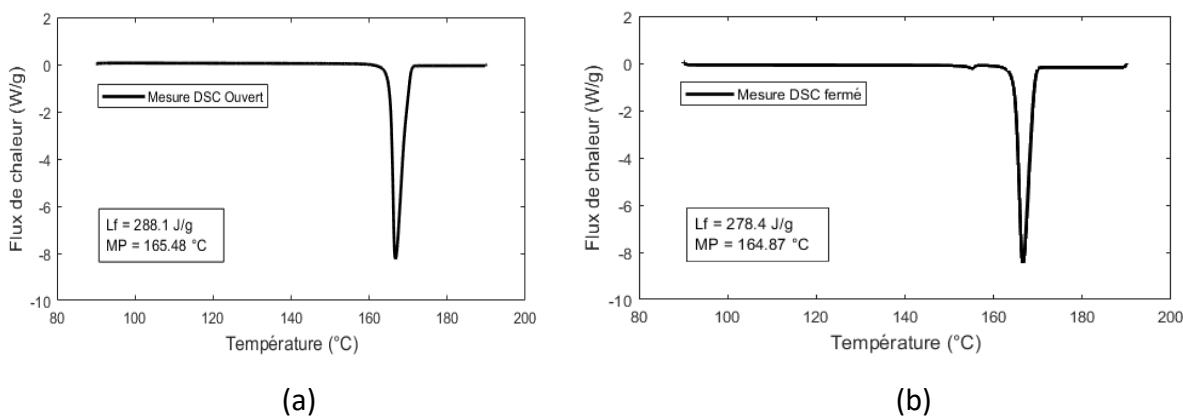


Figure 5.3 – Mesure de la chaleur latente et du point de fusion par mesure DSC avec un échantillon (a) ouvert puis (b) fermé

Les principales propriétés mesurées du D-mannitol sont récapitulées dans le Tableau 5.1. Des valeurs moyennes seront utilisées pour la chaleur spécifique pour le D-mannitol en phase solide et en phase liquide. Pour sa conductivité thermique, une valeur moyenne englobant les deux phases est utilisée comme dans la totalité des modèles numériques.

Tableau 5.1 - Récapitulatif des propriétés mesurées du D-mannitol

Chaleur spécifique	J/(g.K)	3.6 (liquide) 2.1 (solide)
Point de fusion	°C	164.87 (fournisseur: 165-167)
Chaleur latente	kJ/g	278.4
Masse volumique	g/cm ³	1.62 (liquide) 1.74 (solide)
Conductivité thermique	W/(m.K)	0.24
Prix	\$/kg	51 (Erythritol : 1100)

5.1.2 Résultats expérimentaux

Au cours de nos expériences, 35 cycles de charge et décharge ont été réalisés sur le D-mannitol en suivant le protocole détaillé au Chapitre 4. La symétrie axiale selon l'axe du tube ayant été vérifiée précédemment, on peut ne relever la température que pour un angle donné sur trois. Huit positions pour les relevés de température ont été choisies. Elles sont données sur la Figure 5.4 avec les noms choisis qui seront utilisés par la suite.

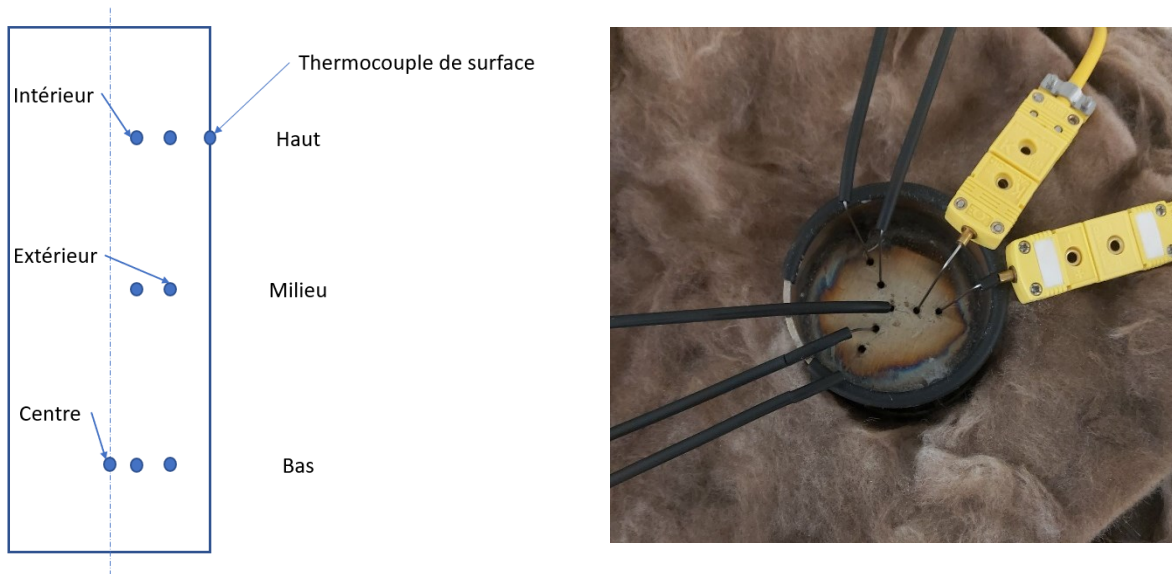


Figure 5.4 – Schéma donnant la position des capteurs de température (gauche) et photo de l'intégration par le haut de ces mêmes capteurs (droite)

La température de surface du tube n'est relevée qu'à la position haute. Les pertes de chaleur étant possiblement plus importantes en haut de notre cuve, il est nécessaire de contrôler cette température pour être certain que toute la cuve pendant l'expérience est à la bonne température.

Dans un premier temps, il est intéressant d'observer l'évolution temporelle de la température le long du rayon du tube. Ainsi la Figure 5.5 présente les relevés de température à trois rayons dans le bas du tube après 5, 10 et 20 cycles de charge/décharge. Tout d'abord, on peut constater sur la Figure 5.5a, durant la phase de charge (fusion du MCP), le changement de phase se déroule plus ou moins en même temps, il n'y a pas de distinction nette selon le rayon du tube. Pour la phase de décharge, on peut observer un léger écart entre les courbes. Ensuite on remarque que le changement de phase est très rapide si on le compare à la durée de l'expérience. On a un léger plateau à 165°C indiquant que le changement de phase a eu lieu lorsque la température remonte ensuite de 165 à 172°C puis continue à augmenter plus lentement jusqu'à 178°C. On pourrait croire que le changement de phase a lieu à 172°C. Néanmoins les mesures précédentes indiquaient 165°C comme température de changement de phase. Pour s'assurer que 172°C n'est pas la température de changement de phase, à chaque cycle, on vérifie soigneusement si les

thermocouples sont figés ou non dans le MCP solide. Au-dessus de 165°C les thermocouples peuvent bouger dans le matériau, confirmant que celui-ci était bien devenu liquide.

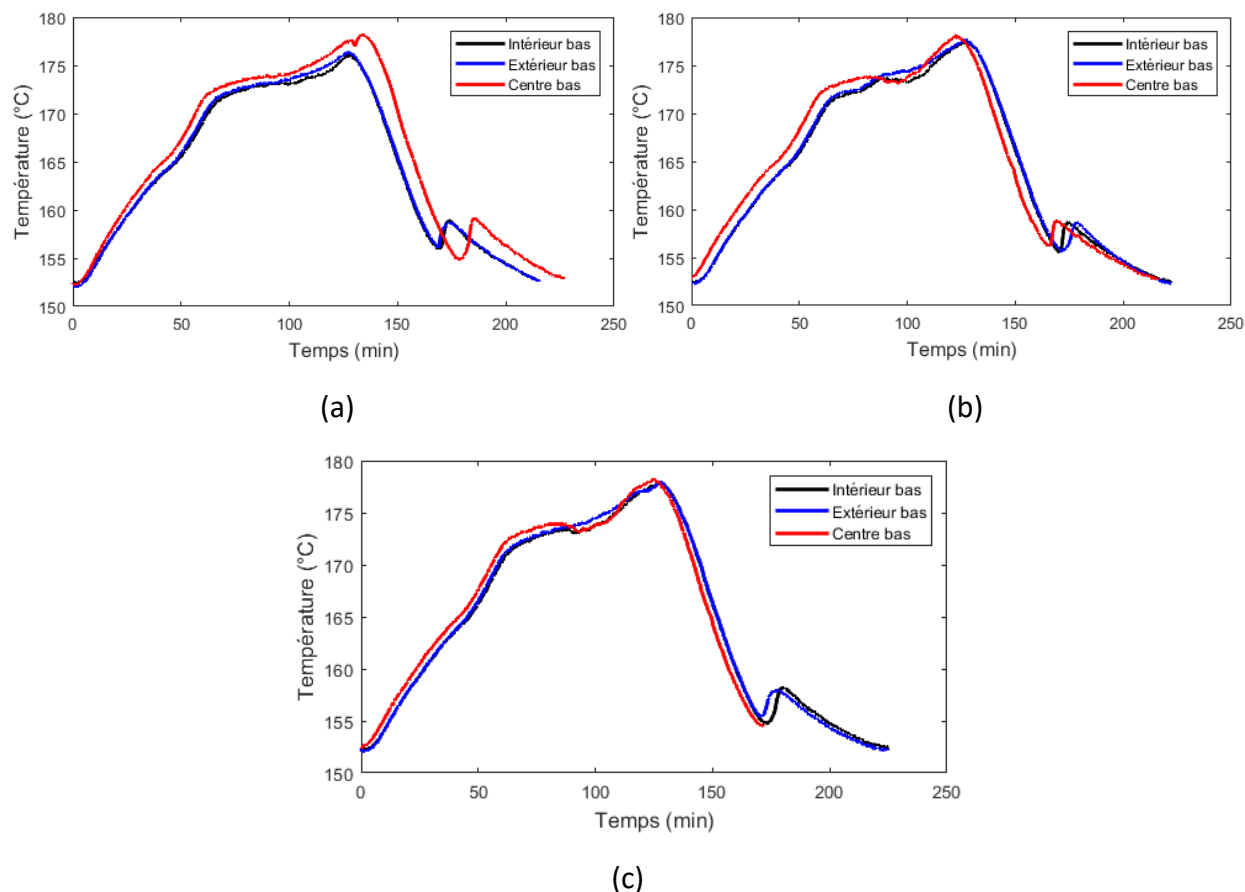


Figure 5.5 – Évolution temporelle de la température aux points « Intérieur bas », « Extérieur bas » et « Centre bas » pour les cycles n° (a) 5, (b) 10 et (c) 20 de charge/décharge

Rodriguez-García et al. (2016) rapportent un résultat similaire quant à la disparition du plateau de changement de phase pour le D-mannitol mais après environ 40 cycles de charge et décharge sous argon. La raison pour que ce phénomène apparaisse après seulement 5 cycles de charge et décharge est probablement dû à l'impact de l'air dans notre expérience. De plus, on peut observer un phénomène de surfusion après environ 175 min pour la solidification qui intervient à une température entre 155 et 160°C. Sous argon, Rodriguez-García et al. (2016) obtiennent une surfusion après plus de 6 heures qui commence à une température plus faible (~130°C) mais l'augmentation de température durant la surfusion est plus importante (jusqu'à 35°C). Leurs résultats sont différents pour une atmosphère sous nitrogène. Il n'est donc pas surprenant que les présents résultats obtenus avec de l'air soient différents. Cela peut également s'expliquer par la différence de protocole expérimentale, aux techniques de mesures et aux volumes de MCP considérés.

Après avoir observé l'évolution temporelle de la température le long du rayon du tube pour la position basse, la Figure 5.9 montre des courbes équivalentes à l'intérieur mais pour deux positions verticales « milieu » et « bas ». Comme nous pouvons le voir, le MCP dans la partie basse du tube met plus de temps à changer de phase que la partie du milieu. Ceci est probablement une conséquence des forces de pesanteur attirant la partie solide lors du changement de phase vers le fond du tube. Néanmoins, cette différence n'est que de quelques minutes. Le phénomène de surfusion durant la solidification est également moins marqué pour le point « intérieur bas ». Il y a également peu de différence entre les cycles 5, 10 et 20 pour ces deux points de mesure.

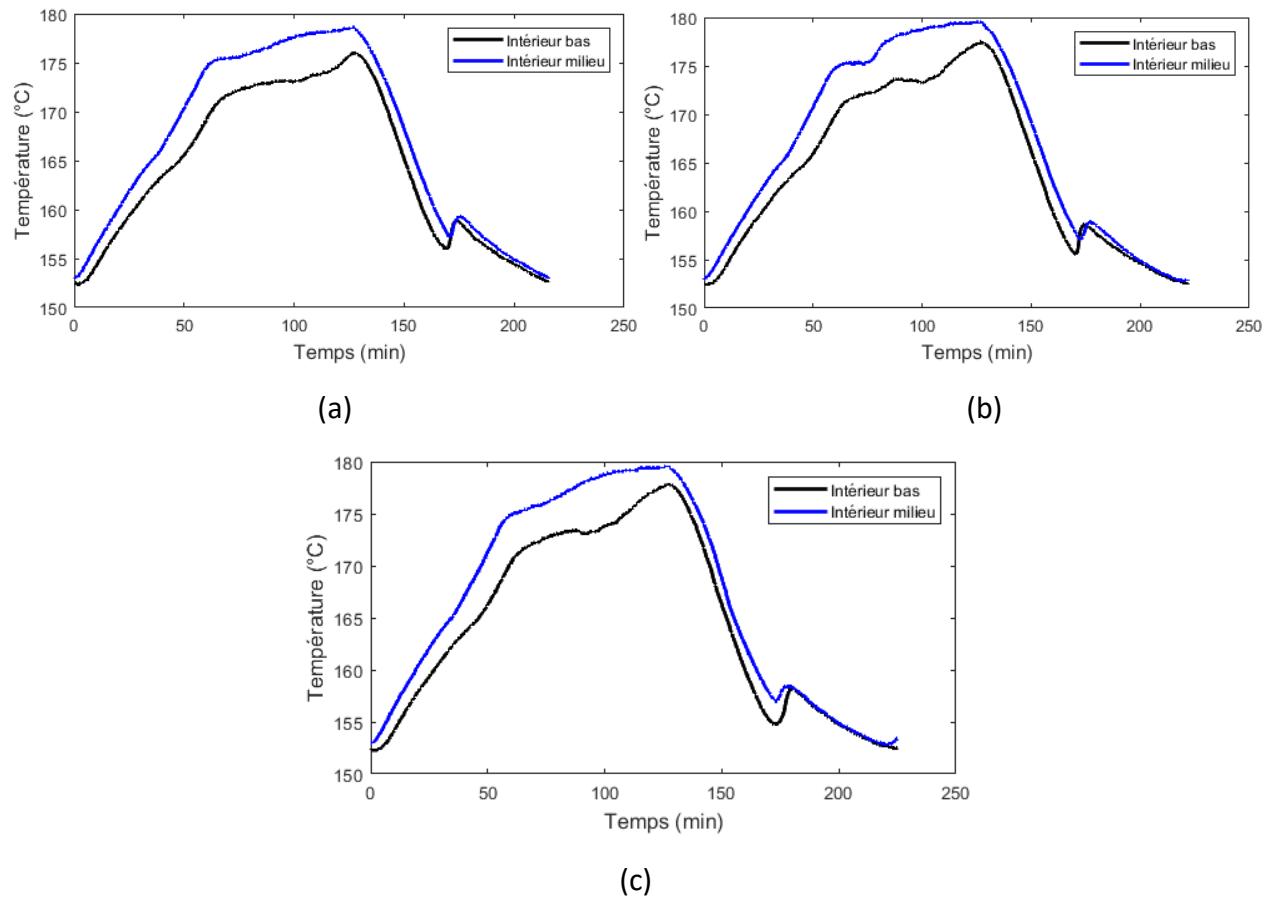


Figure 5.6 – Évolution temporelle de la température aux points « Bas intérieur » et « Milieu intérieur » pour les cycles n° (a) 5, (b) 10 et (c) 20 de charge/décharge

La Figure 5.7 présente l'influence du nombre de cycles de charge/ décharge sur l'évolution temporelle de la température au point « intérieur bas ». Le nombre de cycles considéré ici va de 1 à 27. Il est à noter que le cycle 1 ne suit pas la même consigne que le reste des cycles car il a servi à paramétrer la programmation du bain thermostaté. Il est donc normal que son cycle de décharge démarre plus tôt. Néanmoins il est intéressant de voir que son palier de changement de phase est bien plus prononcé que pour tous les autres cycles. Après seulement 1 cycle de charge/décharge, la durée du palier de changement de phase est déjà modifiée.

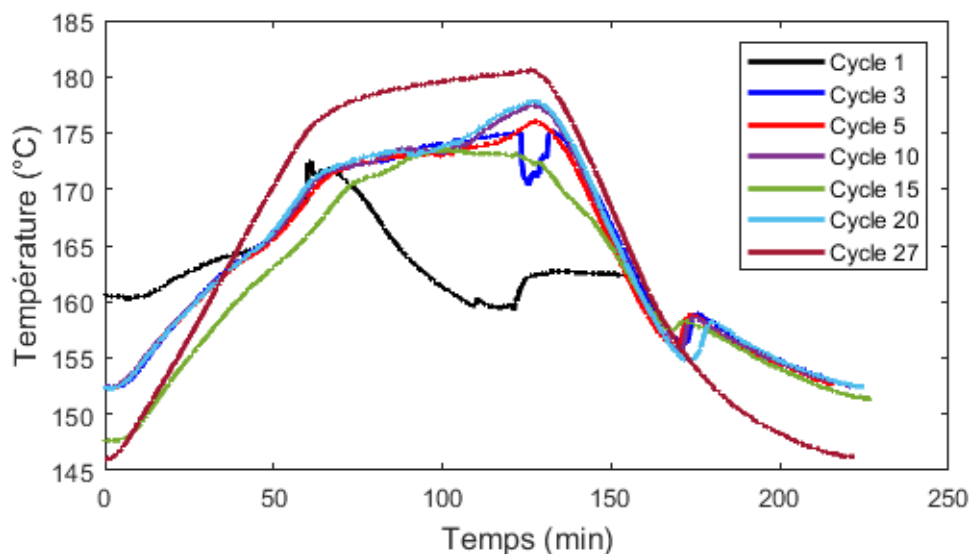
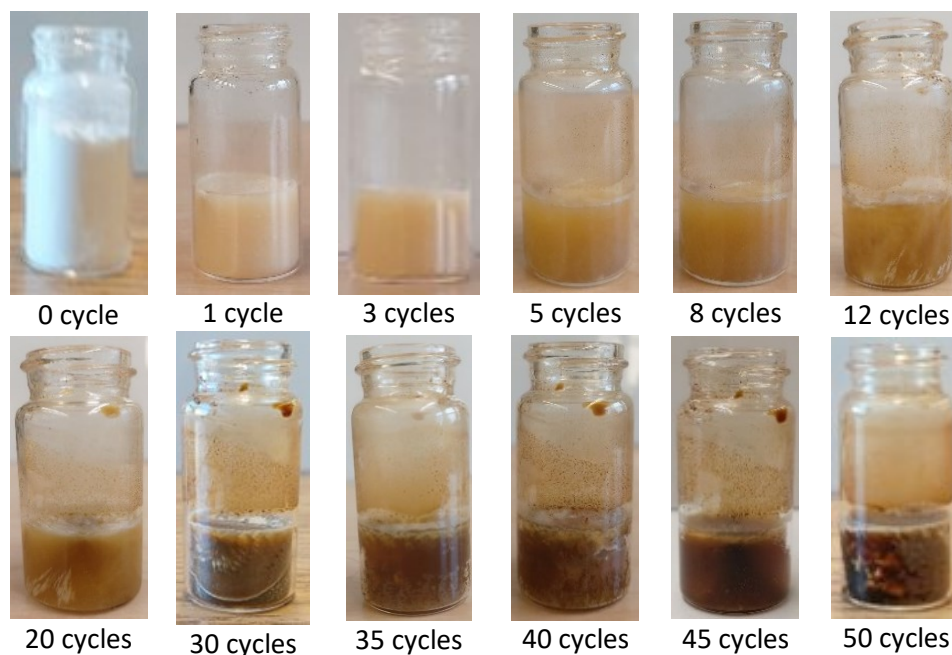


Figure 5.7 – Évolution temporelle de la température au point « bas intérieur » pour le D-mannitol en fonction du nombre de cycles de charge/décharge

On peut voir qu'au cycle 27 (et les suivants), plus aucun palier n'est présent que ce soit en charge ou en décharge comme s'il n'y avait plus aucun changement de phase. Cependant les thermocouples étaient figés dans le MCP en dessous de 160°C et pouvaient bouger au-dessus de 165°C, ce qui signifie que le MCP se solidifiait bien mais sans qu'on ne puisse apercevoir un palier sur les courbes. Il n'y a également plus de phénomène de surfusion à partir du cycle 27.

De plus, il est à noter que le D-mannitol a complètement changé de couleur à la fin de tous les cycles. Ce changement de couleur est cohérent avec les travaux de Solé et al. (2014) et Neumann et al. (2019), ce qui peut être attribué au contact du MCP avec l'air. Pour mieux observer le changement de couleur, du D-mannitol a été placé dans un tube transparent et le tube a été soumis à des cycles de charge/décharge dans un four programmable de 20 L (Binder VD023UL-120V) disponible au laboratoire. Ce four permet d'imposer des températures allant de 5 à 300°C. Les visualisations de l'échantillon sont présentées sur la Figure 5.8. En plus du changement de couleur notable dès le 5^{ème} cycle, on peut observer que la cristallisation du matériau au fur et à mesure des cycles est de plus en plus prononcée ce qui peut avoir une incidence sur nos résultats. Ces résultats sont cohérents avec de nombreux travaux comme ceux de Rodriguez-Garcia et al. (2016). Bayon et Rojas (2017) ont montré notamment que le D-mannitol, soumis à une température constante de 180°C et en présence d'air, présente toujours un aspect jaunâtre après 12 h et est complètement brun et cristallisé à 166 h. Les auteurs ne mentionnent pas comment le changement de couleur apparaît entre ces deux temps.



Figures 5.8 – Visualisation du changement de couleur du D-mannitol en fonction du nombre de cycles de charge/décharge

De nouvelles analyses ont été réalisées à l'aide de la DSC pour observer si des changements sur la chaleur latente apparaissent après différents cycles de charge/décharge. La Figure 5.9 ainsi que le Tableau 5.2 présentent les résultats obtenus sur 8 cycles consécutifs pour un échantillon successivement ouvert et fermé. Aucune différence notable n'est observée pour l'échantillon fermé. Par contre, pour l'échantillon ouvert, le point de fusion (position du pic) et la chaleur latente (pente) changent rapidement après quelques cycles. Cela nous permet d'affirmer que l'air a bien un impact sur les propriétés du D-mannitol, alors que cela ne fait que 8 cycles.

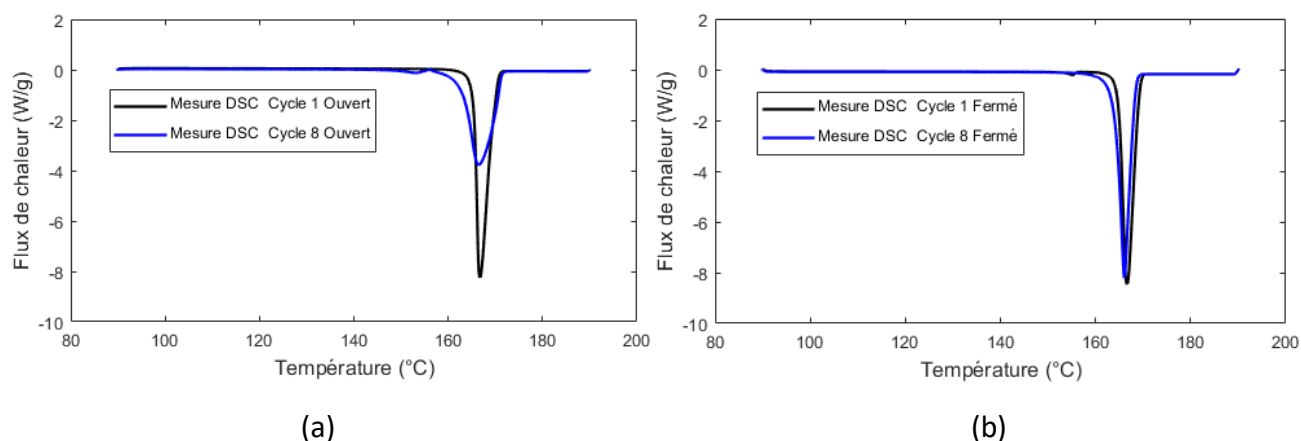


Figure 5.9 – Mesures par DSC pour un échantillon (a) ouvert puis (b) fermé pour les 8 premiers cycles de charge/décharge

Tableau 5.2 – Résultats des cycles 4 à 8 des mesures de l'enthalpie et du point de fusion (les trois premiers cycles ne doivent pas être pris en compte lors d'une mesure DSC)

Cycles	Échantillon ouvert	Échantillon fermé
4	Lf = 288.1 J/g MP = 165.48°C	Lf = 278.4 J/g MP = 164.87°C
5	Lf = 281.1 J/g MP = 154.66°C	Lf = 272.5 J/g MP = 164.50°C
6	Lf = 275.6 J/g MP = 154.16°C	Lf = 273.3 J/g MP = 164.35°C
7	Lf = 272.1.1 J/g MP = 163.35°C	Lf = 273.1 J/g MP = 164.22°C
8	Lf = 265.7 J/g MP = 162.89°C	Lf = 272.9 J/g MP = 164.04°C

Le logiciel Universal Analysis a à nouveau été utilisé pour extraire les valeurs de chaleur latente des courbes de la Figure 5.9 pour les comparer à la valeur de référence du premier cycle. Pour un échantillon fermé, la chaleur latente de fusion passe de 278.4 à 272.9 J/g, après 8 cycles, ce qui représente une baisse de seulement 2 %. Pour un échantillon ouvert, la chaleur latente de fusion passe de 288.1 à 265.7 J/g, ce qui représente alors une baisse de 8.4 %. Pour un échantillon fermé, la température de fusion est constante alors que pour un échantillon ouvert une fluctuation de 10 °C est observée.

Ces résultats nous permettent de dire que le contact avec l'air a effectivement un impact sur le D-mannitol mais cela ne justifie pas entièrement les résultats obtenus après le cycle 27 dans l'expérience du TES. Il est important de rajouter que les mesures DSC n'utilisent qu'une quantité infime de MCP (quelques mg) en comparaison avec l'expérience, ce qui les rend moins représentatives d'un système réel. Stathopoulos et al. (2020) l'ont récemment fait remarquer : l'étude du MCP avec la DSC ne reflète pas complètement le comportement que le matériau peut avoir lors d'applications réelles en grande quantité comme dans un TES. De plus, Gil et al. (2013) ont montré que les écarts obtenus en fonction du nombre de cycles sous DSC sont très souvent bien plus faibles que ceux obtenus avec un MCP utilisé en grande quantité. Cela pourrait expliquer qu'à partir du cycle 27 de notre expérience, il n'est plus possible d'observer un plateau de changement de phase car les propriétés thermiques de notre matériau ont beaucoup trop diminué.

5.2 Comparaison avec le modèle numérique

Suite aux trois validations réalisées sur ANSYS Fluent, une modélisation de l'expérience a été réalisée en suivant les conclusions du Chapitre 3. Étant donné que l'expérience de Righetti et al. (2019) (validation 3) est très proche de cette expérience, le modèle numérique a été repris en changeant les dimensions du tube et en prenant en compte la symétrie axiale afin de n'avoir à simuler que la moitié du tube en 2D. Le maillage est structuré, quadrilatéral et composé de 8700 cellules, 29 selon le rayon et 300 selon la hauteur. Les facteurs de sous-relaxation pour la pression,

la densité et les forces sont respectivement fixés à 0.1, 0.5 et 0.5 et ceux pour les moments, la fraction de liquide et l'énergie valent respectivement 0.7, 0.9 et 0.5. Les valeurs des propriétés thermiques du MCP imposées dans le modèle sont celles obtenues expérimentalement.

Lors de la simulation, la fraction de liquide et la température ont été enregistrées à des pas de temps réguliers afin d'obtenir les Figures 5.10 et 5.11 montrant la fusion progressive du D-mannitol. La Figure 5.10 montre l'évolution du front de fusion au cours du temps nous permettant de voir que la totalité du MCP a changé de phase avant 80 minutes. La fusion se fait évidemment de la paroi du tube vers son centre. De manière plus intéressante, des effets de bout sont à noter avec le D-mannitol qui change de phase au niveau des disques haut et bas qui ferment le tube. Il n'y a donc pas d'invariance dans la direction verticale. À partir de 50 min, ces effets de bout incurvent le front de fusion. La Figure 5.11 montre l'évolution temporelle de la température correspondante. De ces 2 figures, on peut remarquer que la force de pesanteur n'a qu'une très faible influence sur la fusion du MCP.

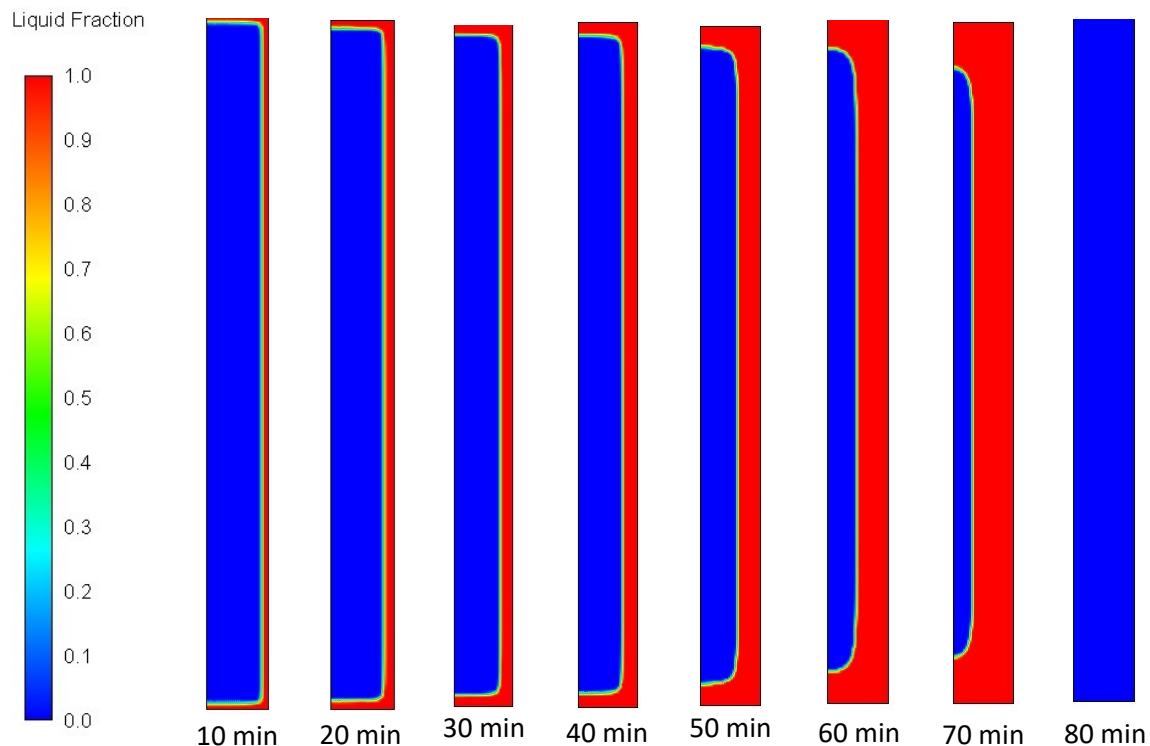


Figure 5.10 – Champs 2D montrant l'évolution du front de fusion au cours du temps du D-mannitol obtenue lors des simulations réalisés sous ANSYS Fluent

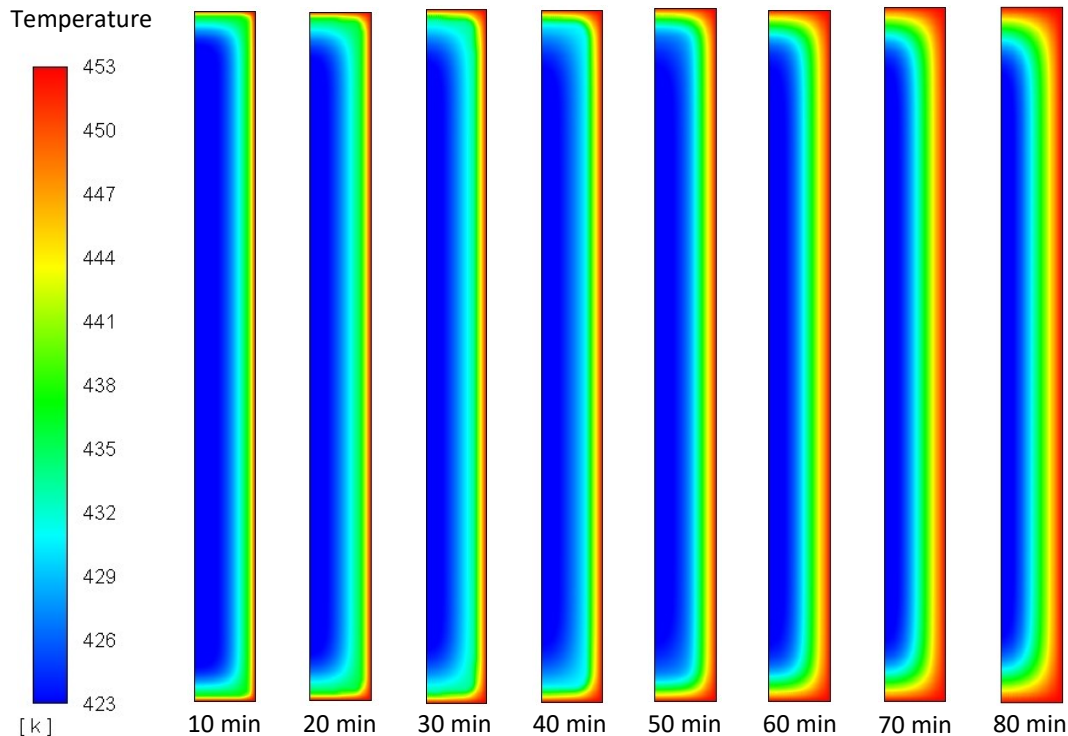


Figure 5.11 – Champs 2D montrant l'évolution temporelle de la température au cours du temps du D-mannitol obtenue lors des simulations réalisées sous ANSYS Fluent

De même que pour les expériences, la température a aussi été relevée à des points spécifiques au niveau de la partie basse du tube. La Figure 5.12 présente une comparaison entre la simulation et l'expérience. Les données expérimentales correspondent à la phase de charge du 3^{ème} cycle de charge/décharge. Le modèle numérique reproduit bien la tendance générale des profils de température. Les changements de pente se produisent également aux mêmes moments entre l'expérience et la simulation pour les 3 positions. On peut noter que la simulation prévoit un plateau de changement de phase bien plus marqué alors qu'il est presque inexistant dans l'expérience, comme si le MCP finissait son changement de phase à 175°C. De plus, la simulation montre clairement une différence plus faible entre les 3 positions radiales que dans l'expérience. Expérimentalement, on s'attendait à ce que la courbe pour le point « centre bas » soit comprise entre les 2 autres courbes pour les 2 autres rayons, comme dans la simulation.

On peut conclure de cette comparaison que l'échelle de temps est respectée, c'est-à-dire que le modèle développé sous ANSYS Fluent représente bien la dynamique temporelle du changement de phase par rapport à l'expérience. Néanmoins des écarts subsistent : dans les expériences, le plateau de changement de phase est peu marqué et à partir de 175°C, le D-mannitol tend vers la température de consigne à une vitesse différente entre les expériences et les simulations.

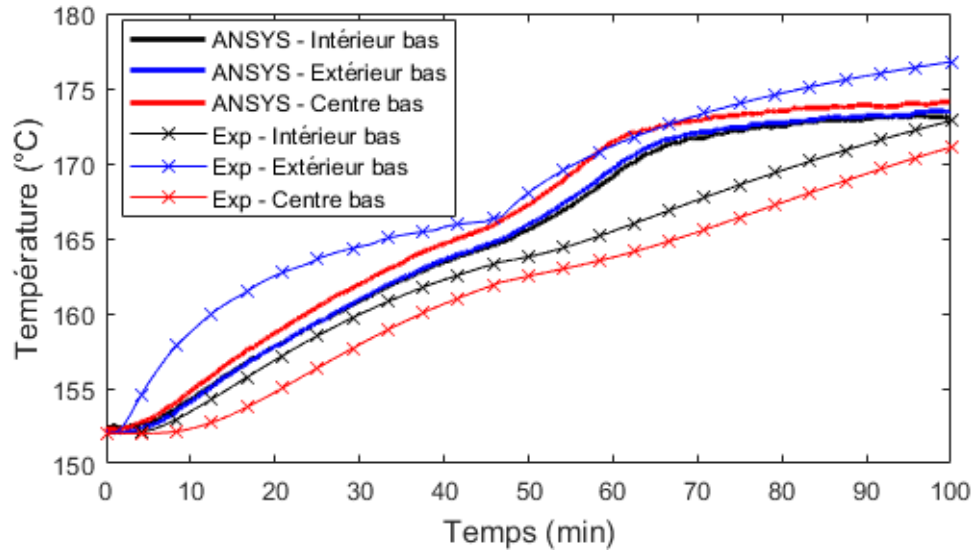


Figure 5.12 – Évolution temporelle de la température en 3 points du tube : « intérieur bas », « centre bas » et « extérieur bas ». Comparaison entre la modélisation numérique et l'expérience pour le D-mannitol

Les pistes d'amélioration tant au niveau du modèle que de l'expérience qui permettraient de réduire les écarts observés sont les suivantes :

- La courbe expérimentale ayant été obtenue lors du 3^{ème} cycle de charge/décharge en système ouvert, le D-mannitol s'est déjà légèrement dégradé, ce qui n'est pas pris en compte par le modèle.
 - Amélioration : L'impact de l'air n'ayant pas été prévu au début des expériences et des simulations, il serait intéressant de pouvoir tester le D-mannitol dans le banc d'essais mais en créant une atmosphère inerte. Cela implique des modifications quant à l'étanchéité des tubes.
- Les propriétés thermiques (C_p et λ) du D-mannitol en phases solide et liquide ont été supposées constantes dans le modèle numérique.
 - Amélioration : inclure des corrélations pour $C_p(T)$ et $\lambda(T)$ dans le modèle numérique à partir des Éqs (5.1) et (5.2) déduites des mesures expérimentales.
- La prise de mesures expérimentales a pu être légèrement faussée, notamment au niveau de la sonde de température pour le point « centre bas ». En effet, les thermocouples avaient un certain degré de liberté quant à leur inclinaison le long de l'axe du tube, résultant en une prise de mesure plus ou moins décalée. La longueur des thermocouples et leur relative faible rigidité ont pu également induire un léger changement de position.
 - Amélioration : afin de réduire la portée nécessaire des thermocouples, certains (positions basses) pourraient être introduits par le bas du tube, ce qui demanderait de percer la cuve par le bas et de faire l'étanchéité. Aussi des systèmes de positionnement des thermocouples (« translation stage ») pourraient être installés pour mieux les guider.

5.3 Addition de nanoparticules

Tableau 5.3 – Masse volumique, chaleur spécifique et conductivité thermiques pour le RT40 et l'alumine, l'oxyde de cuivre et le dioxyde de titane

	MCP RT 40		Nanoparticules		
	Solide	Liquide	Alumine	Oxyde de cuivre	Dioxyde de titane
Masse volumique (kg/m ³)	880	760	3880	6510	4175
Chaleur spécifique (J/kg/K)	3000	2300	729	540	692
Conductivité thermique (W/m/K)	0.21		42.3	400	8.4

Par la suite, l'idée d'ajouter des nanoparticules au MCP fut testée numériquement. Peu de relations existent pour un mélange de nanoparticules avec un MCP autre que l'eau. La solution numérique utilisée a été d'utiliser une approche monophasique et de modifier les propriétés thermophysiques du mélange adéquatement. L'article de Sekrani et Poncet (2016) proposait une loi de mélange qui a été suivie pour différents types de nanoparticules : l'alumine Al₂O₃, l'oxyde de cuivre CuO et le dioxyde de titane TiO₂. Le MCP considéré, le RT 40 ainsi que la configuration choisie correspondent à l'étude expérimentale de Righetti et al. (2019) déjà étudiée au Chapitre 3 comme 3^{ème} cas de validation. Leurs propriétés sont présentées dans le Tableau 5.3.

Les équations suivantes utilisées par Sekrani et Poncet (2016) permettent de calculer les valeurs des propriétés du mélange, dénoté m (MCP liquide bf + nanoparticules np):

$$\rho_m = (1 - \phi)\rho_{bf} + \phi\rho_{np} \quad (5.3)$$

$$Cp_m = \frac{(1-\phi)(\rho Cp)_{bf} + \phi(\rho Cp)_{np}}{\rho_m} \quad (5.4)$$

$$k_m = \left[\frac{k_{np}(1+2\alpha) + 2k_{bf} - 2\phi(k_{bf} - k_{np}(1-\alpha))}{k_{np}(1+2\alpha) + 2k_{bf} + \phi(k_{bf} - k_{np}(1-\alpha))} \right] k_{bf} \quad (5.5)$$

Différents cas ont été calculés pour deux valeurs de diamètres différents, 50 et 100 nm, et quatre valeurs de fraction volumique de nanoparticules, 0.1, 0.5, 1 et 10%. Le Tableau 5.4 présente les résultats principaux pour les propriétés des nanoPCMs simulés.

Tableau 5.4 – Masse volumique, chaleur spécifique et conductivité thermique effective du RT40 suite à l'ajout de nanoparticules

	Diamètre (nm)	Fraction volumique (%)	Masse volumique (kg/m ³)		Chaleur spécifique (J/kg/K)		Conductivité thermique (W/m/K)
			Solide	Liquide	Solide	Liquide	
Alumine	50	0.1	883.00	763.12	2990.02	2292.01	0.211
		0.5	895.00	775.60	2950.77	2260.70	0.213
		1	910.00	791.20	2903.17	2222.96	0.215
	100	0.1	883.00	763.12	2990.02	2292.01	0.211
		0.5	895.00	775.60	2950.77	2260.70	0.213
		1	910.00	791.20	2903.17	2222.96	0.216
		10	1180	1072	2253.26	2222.96	0.272
Oxyde de cuivre	50	0.1	885.63	765.75	2981.92	2285.04	0.211
		0.5	908.15	788.75	2911.83	2227.37	0.213
		1	936.30	817.50	2828.96	2159.85	0.215
	100	0.1	885.63	765.75	2981.92	2285.04	0.211
		0.5	908.15	788.75	2911.83	2227.37	0.213
		1	936.30	817.50	2828.96	2159.85	0.216
Oxyde de Titane	50	0.1	883.30	763.42	2989.09	2291.21	0.210
		0.5	896.48	777.08	2946.26	2256.80	0.212
		1	912.95	794.15	2894.45	2215.46	0.215
	100	0.1	883.30	763.42	2989.09	2291.21	0.210
		0.5	896.48	777.08	2946.26	2256.80	0.212
		1	912.95	794.15	2894.45	2215.46	0.215

Pour tous ces jeux de paramètres, aucune amélioration notable n'a pu être constatée puisque tant que la concentration volumique en nanoparticules est de 1% ou moins, la conductivité thermique du nanoMCP reste proche de 0.21 W/(m.K), valeur de celle du MCP seul. Ce résultat pouvait être attendu puisque les Éqs (5.1) à (5.3) sont proches du modèle de Maxwell (1881) développé pour des microfluides et ne tiennent pas compte des principaux effets d'augmentation non conventionnelle de la conductivité thermique par l'ajout de nanoparticules. La Figure 5.13 présente les résultats obtenus pour un ajout de 10% d'alumine ($d_{np}=100$ nm) au RT40. Les nanoparticules n'ont ici aucun effet sur le changement de phase puisque la chaleur latente du RT 40 n'a pas été modifiée pour prendre en compte ces nanoparticules (par l'absence de données publiées sur le sujet). Par contre, elles permettent d'accélérer l'augmentation de la chaleur sensible stockée par le MCP lorsqu'il est en phases solide et liquide.

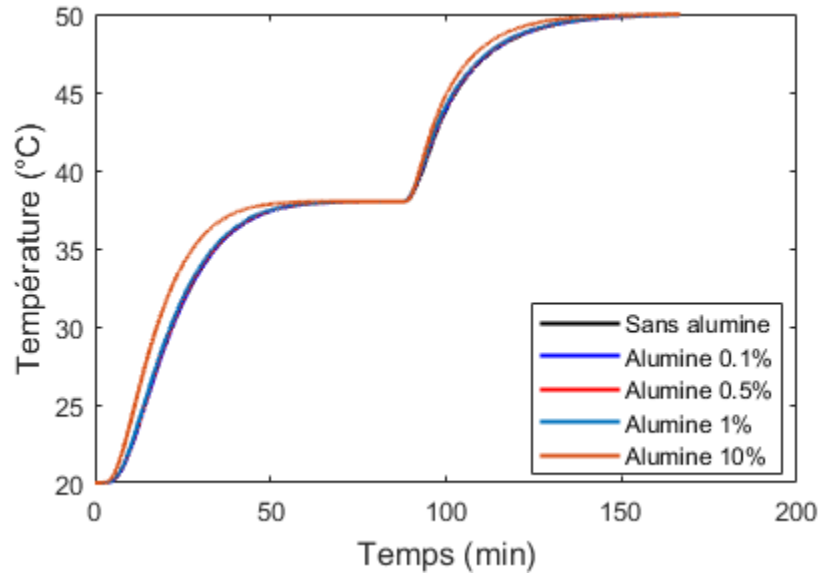


Figure 5.13 – Évolution temporelle de la température obtenue au point « Centre milieu » par CFD. Comparaison entre le RT40 seul et le RT40 avec 0.1, 0.5, 1 et 10% vol. de nanoparticules d'alumine ($d_{np}=100$ nm)

À partir de la Figure 5.13, l'énergie thermique supplémentaire stockée (W.h/m) grâce à l'ajout des nanoparticules d'alumine peut être calculée. Avec le modèle numérique sélectionné pour le nanoMCP, le gain est proportionnel à la fraction volumique d'alumine. Ainsi, l'énergie thermique supplémentaire stockée est de 0.722 et 7.162 W.h/m pour des fractions de 1% et 10%, respectivement.

CHAPITRE 6

Conclusions et perspectives

L'objectif principal de ce projet de maîtrise était la réalisation d'un banc expérimental permettant l'évaluation des performances de matériaux à changement de phase en régime dynamique tout en quantifiant la dégradation de leur performance en fonction du nombre de cycles de charge / décharge. Le projet s'est concentré sur cette réalisation pour des matériaux ayant des points de fusion élevé, entre 100 et 200°C, correspondant à l'application CAES visée. Ces MCPs ont été à ce jour peu étudiés dans la littérature. Ce projet avait aussi pour objectif de pouvoir proposer une comparaison numérique avec les résultats expérimentaux à l'aide d'un nouveau modèle développé sous le logiciel ANSYS Fluent. Les principales **conclusions** de ce mémoire sont donc présentées ci-dessous.

La revue de la littérature a démontré que les MCPs ayant des températures de fusion entre 100 et 200°C ont été peu étudiés jusqu'à présent tant du point de vue de leurs propriétés que de leurs performances dans un système de stockage thermique et de la dégradation de leurs performances après un grand nombre de cycles de charge/décharge. Comme tous les MCPs, ils souffrent d'une faible conductivité thermique qui limitent leur temps de réponse. Les différentes méthodes (mousse métallique, ailettes ou ajout de nanoparticules etc) ont été passées en revue.

Cet état de l'art a justifié la présente étude qui s'est portée sur le D-mannitol qui a un point de fusion à 165°C et une chaleur latente de fusion de 278.4 kJ/kg. Comparé aux autres MCPs avec des températures de fusion comparable, l'avantage du D-mannitol par rapport à l'erythritol est son faible coût et sa température de désintégration bien supérieure. Ses propriétés thermiques (chaleur latente de fusion, point de fusion et conductivité thermique) ont été mesurées et concordent bien avec les valeurs données par le fournisseur. Un banc expérimental comprenant deux tubes pour tester des MCPs a été construit et instrumenté par des thermocouples. La température à l'extérieur des tubes est contrôlée par un bain thermostaté.

Des campagnes de tests expérimentaux ont été faites pour mesurer l'évolution temporelle de la température en différents points du MCP et pour différents cycles de charge/décharge. Des visualisations de la coloration du MCP ont également été effectuées en parallèle. Les résultats confirment l'axisymétrie du problème, permettent de suivre le front de fusion du MCP et de manière plus intéressante, mettent en évidence une dégradation des performances du MCP après 27 cycles environ. Cela est corroboré par les tests de coloration. La présence d'air au contact du D-mannitol semble être la cause de cette dégradation.

Des études numériques ont été réalisées à l'aide du logiciel ANSYS Fluent basé sur la méthode des volumes finis. La méthode enthalpie-porosité a été choisie pour modéliser le changement de phase. Le modèle a d'abord été validé à l'aide de données expérimentales disponibles dans la littérature pour 3 configurations différentes incluant un MCP. Outre la validation du solveur, cela

a permis également de tester l'influence de l'ordre des schémas numériques, de calibrer le maillage, le pas de temps et la constante de « mush ». Un très bon accord a été systématiquement obtenu, le modèle améliorant notamment celui développé par Righetti et al. (2019) sous TRNSYS. L'objectif ici était par la suite de pouvoir prédire et comparer ce modèle numérique avec les résultats expérimentaux. C'est donc après avoir conçu le banc expérimental et testé les performances du D-mannitol que des comparaisons ont été possibles pour pleinement valider le nouveau modèle numérique. Des derniers tests numériques ont été effectués avec un modèle simple phase afin de quantifier les gains associés à l'ajout de nanoparticules typiques dans le MCP. Afin d'obtenir des résultats légèrement meilleurs, il est nécessaire d'ajouter par exemple jusqu'à 10% en volume de nanoparticules d'alumine de diamètre 100 nm au D-mannitol, ce qui n'est pas réaliste.

Les **perspectives** pour la suite de ce projet sont multiples par le fait qu'il existe maintenant un banc d'essai fonctionnel permettant de tester différents MCPs et différentes méthodes d'amélioration de la conductivité thermique. Il serait donc intéressant d'évaluer expérimentalement l'impact de mousse métallique bio-inspirée réalisée en impression 3D à base d'aluminium par exemple. Il serait possible aussi d'évaluer l'impact d'ailettes axiales ou radiales par le biais d'une structure à insérer dans un des tubes. De plus, le banc d'essai conçu étant composé de deux tubes permettant de pouvoir comparer deux dispositifs dans les mêmes conditions, il est alors possible de pouvoir comparer deux MCPs différents, deux types de milieu poreux différents ou deux concentrations de nanoparticules différentes.

Ensuite il pourrait être intéressant de tester un MCP sur des dizaines voire des centaines de milliers de cycles de charge et décharge pour en évaluer sa détérioration lorsqu'il est en contact avec l'air. Il serait cependant pertinent d'imposer une atmosphère ambiante mieux contrôlée pour quantifier plus précisément l'influence concrète de l'air sur le D-mannitol ou utiliser une atmosphère inerte comme le proposent Rodriguez-Garcia et al. (2016), afin de limiter sa détérioration.

Pour finir, un MCP à base d'acide adipique est actuellement en cours de caractérisation au laboratoire de l'université de Sherbrooke. Le banc expérimental permettrait de mieux quantifier ses performances comme milieu de stockage que les mesures actuelles par DSC faites sur des échantillons de quelques mg.

Numériquement, une perspective importante serait de développer un modèle plus réaliste pour les nanoMCP. Il n'y a pour l'heure aucune corrélation développée spécifiquement pour les propriétés de nanoMCP à haute température et à base d'alumine, par exemple. Cela implique de considérer des modèles à deux espèces (MCP et nanoparticules) mais à 3 phases (2 pour le MCP et 1 pour les nanoparticules). La récente revue de Xiong et al. (2020) dresse une synthèse des principales approches numériques utilisées avec succès pour des nanoMCPs et les méthodes méso-échelles comme celles de lattice Boltzmann multiphase s'avèrent particulièrement attrayantes pour ce genre de problématiques car elles n'auraient pas recours à des corrélations empiriques pour les propriétés du mélange.

LISTE DES RÉFÉRENCES

- ABC Clim (2021). « Chaleur sensible et chaleur latente » <https://www.abcclim.net/chaleur-sensible-latente.html> (Page consultée le 5 mars).
- C. Amaral, R. Vicente, P.A.A.P. Marques et A. Barros-Timmons. « Phase Change Materials and Carbon Nanostructures for Thermal Energy Storage: A Literature Review ». *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **79**: 1212-1228, 2017.
- ANSYS Fluent User's guide R1, ANSYS, 2020.
- S. Arunachalam. « Latent Heat Storage: Container Geometry, Enhancement Techniques, and Applications—A Review ». *Journal of Solar Energy Engineering*, **141** (5): 050801, 2019.
- H. Asgharian et E. Baniasadi. « A Review on Modeling and Simulation of Solar Energy Storage Systems Based on Phase Change Materials ». *Journal of Energy Storage*, **21**: 186-201, 2019.
- R. Bayon et E. Rojas, « Feasibility study of D-mannitol as phase change material for thermal storage », *AIMS Energy*, **5** (3): 404-424, 2017.
- N. Bouguerra, Caractérisation des propriétés thermiques et rhéologiques des nanofluides eau-alumine: compréhension des mécanismes thermophysiques, régimes de dispersion et étude du phénomène d'hystérésis, *PhD thesis*, Université de Sherbrooke, 2018.
- A.D. Brent, V.R. Voller et K.T.J. Reid. "Enthalpy-Porosity technique for modeling convection-diffusion phase change: Application to the melting of a pure metal". *Numerical Heat Transfer, Part A: Applications*, **13** (3): 297-318, 1988.
- M. Brooks et N. Moore. « Open acces energy Blueprint ». Waterloo Global Science Initiative. Waterloo, Canada. 74p., 2017
- CETIAT (2021). « Récupération de chaleur fatale industrielle des économies d'énergie à la clé ». <http://www.recuperation-chaleur.fr/stockage-par-chaleur-latente> (Page consultée le 5 mars 2021)
- M. Cheayb, M. Marin Gallego, M. Tazerout et S. Poncet. « Modelling and Experimental Validation of a Small-Scale Trigenerative Compressed Air Energy Storage System ». *Applied Energy*, **239**: 1371-1384, 2019.
- C. Dang Vu et B. Delcambre. « Etude expérimentale et modélisation d'un stockage thermique de longue durée en lit de cailloux enterré, couplé à des capteurs solaires à air ». *Revue de Physique Appliquée*, **22** (7): 487-503, 1987.
- M.A. Ezan, M. Ozdogan et A. Erek. « Experimental study on charging and discharging periods of water in a latent heat storage unit ». *International Journal of Thermal Sciences*, **50**: 2205-2219, 2011.
- A. Gil, C. Barreneche, P. Moreno, C. Solé, A.I. Fernandez et L.F. Cabeza. « Thermal Behaviour of D-Mannitol When Used as PCM: Comparison of Results Obtained by DSC and in a Thermal Energy Storage Unit at Pilot Plant Scale ». *Applied Energy*, **111**: 1107-1113, 2013.
- D. Haillot, T. Bauer, U. Kröner et R. Tammé. « Thermal Analysis of Phase Change Materials in the Temperature Range 120–150°C ». *Thermochimica Acta*, **513** (1-2): 49-59, 2011.

- M.J. Hosseini, A.A. Ranjbar, M. Rahimi et R. Bahrampoury. « Experimental and Numerical Evaluation of Longitudinally Finned Latent Heat Thermal Storage Systems ». *Energy and Buildings*, **99**: 263-272, 2015.
- R. Jacob et F. Bruno. « Review on Shell Materials Used in the Encapsulation of Phase Change Materials for High Temperature Thermal Energy Storage ». *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **48**: 79-87, 2015.
- A. Kaizawa, N. Maruoka, A. Kawai, H. Kamano, T. Jozuka, T. Senda et T. Akiyama. « Thermophysical and Heat Transfer Properties of Phase Change Material Candidate for Waste Heat Transportation System ». *Heat and Mass Transfer*, **44** (7): 763-69, 2008.
- K. Karthick et S. Suresh. « Effect of Adding Alumina Nanoparticle in D-Mannitol for Reversible Solar Thermoelectric Power Generation: An Experimental Study ». *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **219**: 110781, 2021.
- A. Khalifa, L. Tan, A. Date et A. Akbarzadeh. « A Numerical and Experimental Study of Solidification around Axially Finned Heat Pipes for High Temperature Latent Heat Thermal Energy Storage Units ». *Applied Thermal Engineering*, **70** (1): 609-619, 2014.
- W. Liang, G. Zhang, H. Sun, P. Chen, Z. Zhu et A. Li. « Graphene–Nickel/ n -Carboxylic Acids Composites as Form-Stable Phase Change Materials for Thermal Energy Storage ». *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **132**: 425-430, 2015.
- W. Lin, Z. Ma, P. Cooper, M.I. Sohel et L. Yang. « Thermal Performance Investigation and Optimization of Buildings with Integrated Phase Change Materials and Solar Photovoltaic Thermal Collectors ». *Energy and Buildings*, **116**: 562-573, 2016.
- M. Liu, Y. Sun et F. Bruno. « A Review of Numerical Modelling of High-Temperature Phase Change Material Composites for Solar Thermal Energy Storage ». *Journal of Energy Storage*, **29**: 101378, 2020.
- S. Lohrasbi, M. Sheikholeslami et D.D. Ganji. « Discharging Process Expedition of NEPCM in Fin-Assisted Latent Heat Thermal Energy Storage System ». *Journal of Molecular Liquids*, **221**: 833-841, 2016.
- B. Li, X. Zhai et X. Cheng. « Establishment and Experimental Verification of TRNSYS Model for PCM Floor Coupled with Solar Water Heating System ». *Energy and Buildings*, **140**: 245-260, 2017.
- S. Lu, Y. Zhao, K. Fang, Y. Li et P. Sun. « Experimental and numerical investigation of a solar collector/storage system with composite phase change materials ». *Solar Energy*, **140**: 65-76, 2018.
- J.C. Maxwell. "A Treatise on electricity and magnetism", Second Edition. Clarendon, Oxford, 1881.
- J. Mazo, M. Delgado, J.M. Marin et B. Zalba. « Modeling a Radiant Floor System with Phase Change Material (PCM) Integrated into a Building Simulation Tool: Analysis of a Case Study of a Floor Heating System Coupled to a Heat Pump ». *Energy and Buildings*, **47**: 458-466, 2012.
- S.S. Mousavi Ajarostaghi, S. Poncet, K. Sedighi et M.A. Delavar. « Numerical Modeling of the Melting Process in a Shell and Coil Tube Ice Storage System for Air-Conditioning Application ». *Applied Sciences*, **9** (13): 2726, 2019.
- S.S. Mousavi Ajarostaghi, S. Poncet, A. Dolati et M.A. Delavar. « Numerical Simulation of the Charging Process in a Horizontal Shell-and-Tube Phase Change Material Storage. » *12th IIR Conference on Phase Change Materials and Slurries for Refrigeration and Air Conditioning*, International Institute of Refrigeration, Ed. S. Poncet, p.248-255, Orford (QC), 2018.

- Natural Resources Canada (2018). « Remote communities Energy Database ». <https://atlas.gc.ca/rced-bdece/en/index.html> (Page consultée le 5 mars 2021)
- H. Neumann, D. Burger, Y. Taftanazi, M.P. Alferez Luna, T. Haussmann, G. Hagelstein et S. Gschwander. « Thermal Stability Enhancement of D-Mannitol for Latent Heat Storage Applications ». *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **200**: 109913, 2019.
- Ontario Energy Board (2021). <https://www.oeb.ca/> (Page consultée le 5 mars 2021)
- E. Osterman, V.V. Tyagi, V. Butala, N.A. Rahim et U. Stritih. « Review of PCM Based Cooling Technologies for Buildings ». *Energy and Buildings*, **49**: 37-49, 2012.
- Ouranos. « Vers l'adaptation. Synthèse des connaissances sur les changements climatiques au Québec ». Édition 2015. Montréal, Québec : Ouranos. 415p., 2015.
- G. Peiró, J. Gasia, L. Miró et L.F. Cabeza. « Experimental Evaluation at Pilot Plant Scale of Multiple PCMs (Cascaded) vs. Single PCM Configuration for Thermal Energy Storage ». *Renewable Energy*, **83**: 729-736, 2015.
- S.A. Prakash, C. Hariharan, R. Arivazhagan, R. Sheeja, V.A.A. Raj et R. Velraj. « Review on Numerical Algorithms for Melting and Solidification Studies and Their Implementation in General Purpose Computational Fluid Dynamic Software ». *Journal of Energy Storage*, **36**: 102341, 2021.
- M.K. Rathod et J. Banerjee. « Thermal Stability of Phase Change Materials Used in Latent Heat Energy Storage Systems: A Review ». *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **18**: 246-258, 2013.
- G. Righetti, R. Lazzarin, M. Noro et S. Mancin. « Phase change materials embedded in porous matrices for hybrid thermal energy storage: Experimental results and modeling ». *International Journal of Refrigeration*, **106**: 266-277, 2019.
- M.M. Rodriguez-Garcia, R. Bayon et E. Rojas. « Stability of D-Mannitol upon Melting/Freezing Cycles under Controlled Inert Atmosphere ». *Energy Procedia*, **91**: 218-225, 2016.
- A. Sari et A. Karaipekli. « Thermal Conductivity and Latent Heat Thermal Energy Storage Characteristics of Paraffin/Expanded Graphite Composite as Phase Change Material ». *Applied Thermal Engineering*, **27** (8-9): 1271-1277, 2007.
- G. Sekrani et S. Poncet. « Further Investigation on Laminar Forced Convection of Nanofluid Flows in a Uniformly Heated Pipe Using Direct Numerical Simulations ». *Applied Sciences*, **6** (11): 332, 2016.
- X.-F. Shao, C.-L. Chen, Y.-J. Yang, X.-K. Ku et L.-W. Fan. « Rheological Behaviors of Sugar Alcohols for Low-to-Medium Temperature Latent Heat Storage: Effects of Temperature in Both the Molten and Supercooled Liquid States ». *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **195**: 142-154, 2019.
- J. Shon, H. Kim et K. Lee. « Improved Heat Storage Rate for an Automobile Coolant Waste Heat Recovery System Using Phase-Change Material in a Fin–Tube Heat Exchanger ». *Applied Energy*, **113**: 680-689, 2014.
- D.K. Singh, S. Suresh, H. Singh, B.A.J. Rose, S. Tasso et N. Anantharaman. « Myo-Inositol Based Nano-PCM for Solar Thermal Energy Storage ». *Applied Thermal Engineering*, **110**: 564-572, 2017.
- A. Solé, H. Neumann, S. Niedermaier, I. Martorell, P. Schossig et L.F. Cabeza. « Stability of Sugar Alcohols as PCM for Thermal Energy Storage ». *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **126**: 125-134, 2014.
- N. Stathopoulos, G. Belessiotis, P. Oikonomou et E. Papanicolaou. « Experimental Investigation of Thermal Degradation of Phase Change Materials for Medium-Temperature Thermal Energy Storage and Tightness during Cycling inside Metal Spheres ». *Journal of Energy Storage*, **31**: 101618, 2020.

- F.L. Tan, S.F. Hosseinizadeh, J.M. Khodadadi et L. Fan. « Experimental and Computational Study of Constrained Melting of Phase Change Materials (PCM) inside a Spherical Capsule ». *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **52** (15-16): 3464-3472, 2009.
- Y.B. Tao et Y.-L. He. « A Review of Phase Change Material and Performance Enhancement Method for Latent Heat Storage System ». *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **93**: 245-259, 2018.
- Y.B. Tao, Y.L. He, F.Q. Cui et C.H. Lin. « Numerical Study on Coupling Phase Change Heat Transfer Performance of Solar Dish Collector ». *Solar Energy*, **90** : 84-93, 2013.
- Y.B. Tao, C.H. Lin et Y.L. He. « Effect of Surface Active Agent on Thermal Properties of Carbonate Salt/Carbon Nanomaterial Composite Phase Change Material ». *Applied Energy*, **156**: 478-489, 2015.
- S. Tiari, S. Qiu et M. Mahdavi. « Numerical Study of Finned Heat Pipe-Assisted Thermal Energy Storage System with High Temperature Phase Change Material ». *Energy Conversion and Management*, **89**: 833-842, 2015.
- C. Wang, T. Lin, N. Li et H. Zheng. « Heat Transfer Enhancement of Phase Change Composite Material: Copper Foam/Paraffin ». *Renewable Energy*, **96**: 960-965, 2016.
- X. Wang, Q. Guo, Y. Zhong, X. Wei et L. Liu. « Heat Transfer Enhancement of Neopentyl Glycol Using Compressed Expanded Natural Graphite for Thermal Energy Storage ». *Renewable Energy*, **51**: 241-246, 2013.
- X. Xiao, P. Zhang et M. Li. « Effective Thermal Conductivity of Open-Cell Metal Foams Impregnated with Pure Paraffin for Latent Heat Storage ». *International Journal of Thermal Sciences* **81**: 94-105, 2014.
- T. Xiong, L. Zheng et K.W. Shah. « Nano-Enhanced Phase Change Materials (NePCMs): A Review of Numerical Simulations ». *Applied Thermal Engineering*, **178**: 115492, 2020.
- C. Yang, M.E. Navarro, B. Zhao, G. Leng, G. Xu, L. Wang, Y. Jin et Y. Ding. « Thermal Conductivity Enhancement of Recycled High Density Polyethylene as a Storage Media for Latent Heat Thermal Energy Storage ». *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **152**: 103-110, 2016.
- M. Zeneli, A. Nikolopoulos, S. Karellas et N. Nikolopoulos. « Chapter 7 - Numerical methods for solid-liquid phase-change problems », in *Ultra-High Temperature Thermal Energy Storage, Transfer and Conversion*, Woodhead Publishing Series in Energy, 165-199, 2021.
- D. Zhao et G. Tan. « Numerical Analysis of a Shell-and-Tube Latent Heat Storage Unit with Fins for Air-Conditioning Application ». *Applied Energy*, **138**: 381-392, 2015.
- Y. Zhong, Q. Guo, S. Li, J. Shi et L.S. Liu. « Heat Transfer Enhancement of Paraffin Wax Using Graphite Foam for Thermal Energy Storage ». *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **94** (6): 1011-1014, 2010.